

Schwingungsberechnungen der Species $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, Ti_2Cl_9^- und TiCl_5^-

A. F. Demiray und W. Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

und

B. N. Cyvin und S. J. Cyvin

Institutt for teoretisk kjemi, Norges tekniske høgskole, Universitetet i Trondheim, Norwegen

Z. Naturforsch. **34a**, 362–368 (1979); eingegangen am 13. Dezember 1978

Molecular Vibration Analysis of $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, Ti_2Cl_9^- and TiCl_5^-

Normal coordinate analyses of the chlorotitanate ions $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, Ti_2Cl_9^- and TiCl_5^- have been carried out following Wilson's FG matrix method. The final force constants are given in terms of symmetry coordinates, which are thoroughly specified for a Ti_2Cl_9^- molecular model. Assignments of the vibrational frequencies of the title compounds are proposed, and the corresponding potential energy distributions are given. The final force fields were used to calculate the mean amplitudes of vibration, of which those of TiCl_5^- and selected values of $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ and Ti_2Cl_9^- are reported.

Einleitung

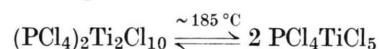
Titanetrachlorid als relativ schwache Lewis-säure vermag mit einer Reihe von Chloriddonatoren anionische Komplexionen zu bilden [1, 2]. Bekannt sind bislang die Species TiCl_6^{2-} , $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, Ti_2Cl_9^- und TiCl_5^- . Die Art und/oder Menge des Chloriddonators bestimmen im wesentlichen welche der genannten Komplexanionen gebildet werden. Mit $\text{K}(\text{Rb}, \text{Cs})\text{Cl}$ beispielsweise läßt sich TiCl_4 zu $\text{Alk}_2\text{TiCl}_6$ umsetzen. Bei Verwendung von Tetraalkylammoniumchloriden oder PCl_5 als Lewisbasen kommt jedoch nach Creaser und Creighton [2] der Größe des Tetraalkylammonium- bzw. PCl_4 -Kations in bezug auf die Art der Chlorotitanationen erhebliche Bedeutung zu. Der Einfluß der Größe des Lewisbasekations äußert sich dergestalt, daß mit Tetraäthylammoniumchlorid, Tetrapropylammoniumchlorid und Phosphorpentachlorid die jeweiligen $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Salze und mit Tetrabutylammoniumchlorid die TiCl_5^- -Verbindung gebildet werden, nicht jedoch, wie man erwarten könnte, TiCl_6^{2-} -Komplexe entstehen. $\text{PCl}_4\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ kann nach $1 \text{ PCl}_5 + 2 \text{ TiCl}_4$ in POCl_3 als Lösungsmittel [1] oder direkt in geschlossenen Ampullen [3] dargestellt werden.

Kürzlich wurde von uns [3] das System PCl_5 - TiCl_4 ramanspektroskopisch untersucht, wobei

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. J. Cyvin, Institutt for teoretisk kjemi, Norges tekniske høgskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norwegen.

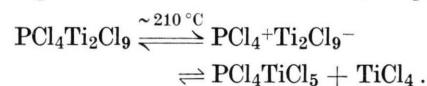
0340-4811 / 79 / 0300-0362 \$ 01.00/0

besonders das thermische Verhalten der Chlorotitanate und die strukturelle Beschaffenheit der Schmelzen interessierte. Beim $(\text{PCl}_4)_2\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}$ wurde bei erhöhter Temperatur eine Dimer-Monomer-Umwandlung im Festzustand nach



festgestellt [3], was mit einem größeren Platzbedarf des PCl_4^+ -Ions erklärt werden könnte und durch den oben erwähnten Einfluß der Größe des Chloriddonatorkations auf die Art der Chlorotitanatspecies unterstützt wird. Über die thermodynamische und kinetische Stabilität des $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ist nichts bekannt.

$\text{PCl}_4\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ ist offensichtlich stabiler und spaltet erst im geschmolzenen Zustand TiCl_4 ab gemäß [3]



Da jetzt die Schwingungsspektren der Chlorotitanatspecies $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, Ti_2Cl_9^- und TiCl_5^- vorliegen [2–5], lag es auf der Hand hier weiter zu arbeiten.

Symmetriebetrachtungen

Das $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anion, das beispielsweise wie das $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ -Molekül [6] näherungsweise aus 2 über Kanten verknüpften Oktaedern aufgebaut ist, besitzt D_{2h} -Symmetrie [1]. Schwingungsberechnungen solcher M_2X_{10} -Moleküle wurden von uns [7–9] schon verschiedentlich durchgeführt und die Berechnungen des $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ in dieser Arbeit basieren



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

auf dem für $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ entwickelten Molekularmodell [7]. Eine Schwingungsanalyse ergibt für solche M_2X_{10} -Moleküle [10]

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{vib}} = & 6 \text{ A}_g + 2 \text{ B}_{1g} + 3 \text{ B}_{2g} + 2 \text{ A}_u \\ & + 5 \text{ B}_{1u} + 4 \text{ B}_{2u} + 4 \text{ B}_{3u},\end{aligned}$$

wobei aus Gründen der Einheitlichkeit unsere frühere Festlegung der Koordinatenachsen [7–9] beibehalten wird. Im Vergleich zu Ref. [4] bedingt dieses eine Vertauschung sowohl der B_{1g} -mit den B_{3g} - als auch der B_{1u} -mit den B_{3u} -Rassen. Die geraden Rassen sind ramanaktiv und die ungeraden außer A_{2u} ultrarotaktiv.

Das Ti_2Cl_9^- -Komplexion ist näherungsweise aus 2 über Flächen verknüpften Oktaedern aufgebaut und hat D_{3h} -Symmetrie (Kristallstruktur des $(\text{PCl}_4)(\text{Ti}_2\text{Cl}_9) : \text{D}_{2h}^{16}\text{-Pnma}$, 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle [1]). Für Ti_2Cl_9^- ergibt eine Schwingungsanalyse [3, 10]

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{vib}} = & 4 \text{ A}_1' + \text{A}_2' + 5 \text{ E}' + \text{A}_1'' \\ & + 3 \text{ A}_2'' + 4 \text{ E}'',\end{aligned}$$

wobei $4 \text{ A}_1'$, $5 \text{ E}'$ und $4 \text{ E}''$ ramanaktiv und $5 \text{ E}'$ und $3 \text{ A}_2''$ ultrarotaktiv sind. Nach unserem Wissen sind für solche M_2X_9 -Moleküle bislang keinerlei Schwingungsberechnungen durchgeführt. Im folgenden wird deshalb für das Ti_2Cl_9^- ein Molekularmodell entwickelt.

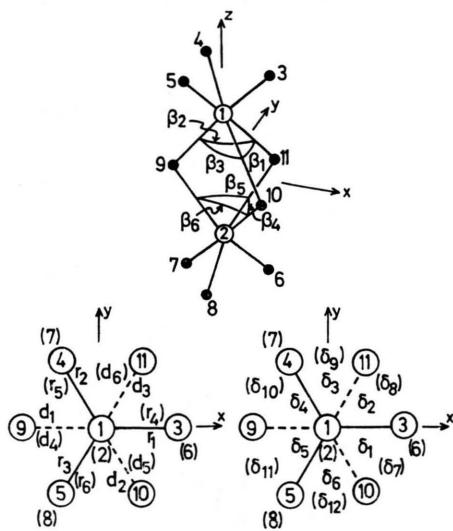


Abb. 1. Ti_2Cl_9^- -Molekularmodell (Symmetrie D_{3h}) (beispielweise bezeichnen: r_1 und r_4 die TiCl_t -Valenzen 1–3 bzw. 2–6; d_1 und d_4 die TiCl_{br} -Valenzen 1–9 bzw. 2–9; δ_1 und δ_7 die $\text{Cl}_t\text{TiCl}_{br}$ -Deformationen 3–1–10 bzw. 6–2–10; R und D die $\text{Ti}-\text{Cl}_t$ - bzw. $\text{Ti}-\text{Cl}_{br}$ -Gleichgewichtsabstände).

In Abb. 1 sind die Definitionen der verschiedenen Valenz- und Deformationskoordinaten für Ti_2Cl_9^- aufgeführt, die eingeführt wurden, um die molekularen Schwingungen zu beschreiben. Keine weiteren Typen (wie z.B. Torsionen) sind hier erforderlich. Ein vollständiger Satz unabhängiger Symmetriekoordinaten wurde, wie im folgenden wiedergegeben, konstruiert.

Rasse A_1' :

$$\begin{aligned}S_1(A_1') &= 6^{-1/2}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6), \\ S_2(A_1') &= 6^{-1/2}(d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + d_6), \\ S_3(A_1') &= (RD/6)^{1/2}(\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + \xi_6), \\ S_4(A_1') &= 6^{-1/2}D(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6);\end{aligned}$$

Rasse A_2' :

$$S(A_2') = (RD/6)^{1/2}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 + \eta_5 + \eta_6);$$

Rasse $E'(a)$:

$$\begin{aligned}S_{1a}(E') &= 12^{-1/2}(2r_1 - r_2 - r_3 + 2r_4 - r_5 - r_6), \\ S_{2a}(E') &= 12^{-1/2}(2d_1 - d_2 - d_3 + 2d_4 - d_5 - d_6), \\ S_{3a}(E') &= (RD/12)^{1/2}(2\xi_1 - \xi_2 - \xi_3 + 2\xi_4 \\ &\quad - \xi_5 - \xi_6), \\ S_{4a}(E') &= \frac{1}{2}(RD)^{1/2}(-\eta_2 + \eta_3 - \eta_5 + \eta_6), \\ S_{5a}(E') &= 12^{-1/2}D(2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + 2\beta_4 \\ &\quad - \beta_5 - \beta_6);\end{aligned}$$

Rasse $E'(b)$:

$$\begin{aligned}S_{1b}(E') &= \frac{1}{2}(r_2 - r_3 + r_5 - r_6), \\ S_{2b}(E') &= \frac{1}{2}(d_2 - d_3 + d_5 - d_6), \\ S_{3b}(E') &= \frac{1}{2}(RD)^{1/2}(\xi_2 - \xi_3 + \xi_5 - \xi_6), \\ S_{4b}(E') &= (RD/12)^{1/2}(2\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + 2\eta_4 \\ &\quad - \eta_5 - \eta_6), \\ S_{5b}(E') &= \frac{1}{2}D(\beta_2 - \beta_3 + \beta_5 - \beta_6);\end{aligned}$$

Rasse A_1'' :

$$S(A_1'') = (RD/6)^{1/2}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 - \eta_4 \\ - \eta_5 - \eta_6),$$

Rasse A_2'' :

$$\begin{aligned}S_1(A_2'') &= 6^{-1/2}(r_1 + r_2 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6), \\ S_2(A_2'') &= 6^{-1/2}(d_1 + d_2 + d_3 - d_4 - d_5 - d_6), \\ S_3(A_2'') &= (RD/6)^{1/2}(\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 \\ &\quad - \xi_5 - \xi_6);\end{aligned}$$

Rasse $E''(a)$:

$$\begin{aligned}S_{1a}(E'') &= \frac{1}{2}(r_2 - r_3 - r_5 + r_6), \\ S_{2a}(E'') &= \frac{1}{2}(d_2 - d_3 - d_5 + d_6),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{3a}(E'') &= \frac{1}{2}(RD)^{1/2}(\xi_2 - \xi_3 - \xi_5 + \xi_6), \\ S_{4a}(E'') &= (RD/12)^{1/2}(2\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 - 2\eta_4 \\ &\quad + \eta_5 + \eta_6); \end{aligned}$$

Rasse $E''(b)$:

$$\begin{aligned} S_{1b}(E'') &= 12^{-1/2}(2r_1 - r_2 - r_3 - 2r_4 + r_5 + r_6), \\ S_{2b}(E'') &= 12^{-1/2}(2d_1 - d_2 - d_3 - 2d_4 + d_5 + d_6), \\ S_{3b}(E'') &= (RD/12)^{1/2}(2\xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - 2\xi_4 \\ &\quad + \xi_5 + \xi_6), \\ S_{4b}(E'') &= \frac{1}{2}(RD)^{1/2}(-\eta_2 + \eta_3 + \eta_5 - \eta_6). \end{aligned}$$

Zwischenkombinationen der δ -Typ-Deformations wurden auf folgende Weise konstruiert:

Symmetrische Kombinationen (erster Typ):

$$\begin{aligned} \xi_1 &= 2^{-1/2}(\delta_1 + \delta_2), \\ \xi_2 &= 2^{-1/2}(\delta_3 + \delta_4), \\ \xi_3 &= 2^{-1/2}(\delta_5 + \delta_6), \\ \xi_4 &= 2^{-1/2}(\delta_7 + \delta_8), \\ \xi_5 &= 2^{-1/2}(\delta_9 + \delta_{10}), \\ \xi_6 &= 2^{-1/2}(\delta_{11} + \delta_{12}). \end{aligned}$$

Asymmetrische Kombinationen (zweiter Typ):

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 2^{-1/2}(\delta_1 + \delta_2), \\ \eta_2 &= 2^{-1/2}(\delta_3 + \delta_4), \\ \eta_3 &= 2^{-1/2}(\delta_5 + \delta_6), \\ \eta_4 &= 2^{-1/2}(\delta_7 + \delta_8), \\ \eta_5 &= 2^{-1/2}(\delta_9 + \delta_{10}), \\ \eta_6 &= 2^{-1/2}(\delta_{11} + \delta_{12}). \end{aligned}$$

Nach Creighton und Green [5] und Creaser und Creighton [2] ist das $TiCl_5^-$ -Anion wie beispielsweise das $SbCl_5$ -Molekül [11] trigonal-bipyramidal gebaut und hat D_{3h} -Symmetrie. Eine Schwingungsanalyse ergibt für $TiCl_5^-$ [10]

$$\Gamma_{vib} = 2A_1' + 2A_2' + 3E' + E'',$$

wobei $2A_1'$, $3E'$ und E'' ramanaktiv und $2A_2'$ und $3E'$ ultrarotaktiv sind. Die Entwicklung des Molekularmodells und Schwingungsberechnungen solcher Moleküle wurden schon verschiedentlich durchgeführt [12–15]. Das hier verwendete Molekularmodell ist das für XY_3Z_2 [15].

Zur Wiedergabe des Schwingungsverhaltens der Chlorotitanationen $Ti_2Cl_{10}^{2-}$, $TiCl_5^-$ und $Ti_2Cl_9^-$ wurde die Wilson-FG-Matrizen-Methode [10] verwendet. Die erforderlichen Symmetriekoordinaten wurden den schon publizierten jeweiligen Molekularmodellen (M_2X_{10} [7], XY_3Z_2 [15]) entnommen bzw. für $Ti_2Cl_9^-$ vorangehend neu entwickelt.

Normalkoordinatenanalyse

Strukturparameter

Die benutzten Molekularparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Abstände und Winkel für $Ti_2Cl_{10}^{2-}$ und $Ti_2Cl_9^-$ sind Mittelwerte nach Ref. [1]. Die Werte für $TiCl_5^-$ sind Schätzwerte, die auf den $Ti_2Cl_{10}^{2-}$ -Werten basieren und durch Vergleich bekannter Daten ähnlicher Moleküle wie beispielsweise Nb_2Cl_{10} [6] (in Relation zu $NbCl_5$) [7] erhalten wurden.

Tab. 1. Zusammenfassung der benutzten Molekularparameter der Chlorotitanationen $Ti_2Cl_{10}^{2-}$, $Ti_2Cl_9^-$ und $TiCl_5^-$.

	$Ti_2Cl_{10}^{2-}$	$Ti_2Cl_9^-$	$TiCl_5^-$
$rTi-Cl_{eq}$	(Å)	2,258	2,2
$rTi-Cl_{ax}$	(Å)	2,2955	2,2
$rTi-Cl_{br}$	(Å)	2,4935	2,5
$\angle Cl_{eq}TiCl_{ax}$	(°)	91,1	90
$\angle Cl_{ax}TiCl_{br}$	(°)	87,29	91,0
$\angle Cl_{eq}TiCl_{eq}$	(°)	100,33	120
$\angle TiCl_{br}Ti$	(°)	101,21	86,7
$\angle Cl_{br}TiCl_{br}$	(°)		78,1

eq = equatorial; ax = axial; br = bridged. Atomgewichte: Ti 47,90; Cl 35,453.

Berechnungen für $Ti_2Cl_{10}^{2-}$

Die erste Berechnung der $Ti_2Cl_{10}^{2-}$ -Schwingungsfrequenzen wurde, wie im einzelnen für Nb_2Cl_{10} und Ta_2Cl_{10} [7] beschrieben, durchgeführt, wobei auch gleich die Valenzkraftkonstanten des Nb_2Cl_{10} [7] ($f_r = 1,9$; $f_t = 2,2$ und $f_d = 0,9$ m dyn/Å) als Eingangskraftkonstanten für $Ti_2Cl_{10}^{2-}$ übernommen wurden.

In Tab. 2 sind die einleitend berechneten $Ti_2Cl_{10}^{2-}$ -Frequenzwerte zusammen mit den entsprechenden Nb_2Cl_{10} -Frequenzen [7] aufgeführt.

Die Frequenzverschiebungen sind hauptsächlich durch die Änderung der Massen der Zentralatome bedingt. Geringere Effekte bewirkt die Änderung der Strukturparameter. Besonders auffällig ist das drastische Ansteigen der 6 höchsten Frequenzen, das wesentlich größer ist als im Hinblick auf die experimentellen Befunde [3, 4] toleriert werden kann. In der Rasse B_{3u} ganz besonders, in der die experimentellen Messungen [3, 4] eine niedrigere Frequenz als die der höchsten symmetrischen Valenzschwingung in A_{1g} ergeben, wird ein abnorm hoher Frequenzwert von 537 cm^{-1} festgestellt.

Tab. 2. Berechnete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ bei Verwendung der Kraftkonstanten des $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ [7].

Species	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ [7]	$\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$
A_g	ν_1	376
	ν_2	325
	ν_3	247
	ν_4	158
	ν_5	128
	ν_6	78
B_{1g}	ν_7	169
	ν_8	122
B_{2g}	ν_9	440
	ν_{10}	150
	ν_{11}	107
B_{3g}	ν_{12}	372
	ν_{13}	245
	ν_{14}	150
	ν_{15}	94
	ν_{16}	139
A_u	ν_{17}	56
	ν_{18}	383
B_{1u}	ν_{19}	325
	ν_{20}	270
	ν_{21}	157
	ν_{22}	123
	ν_{23}	375
B_{2u}	ν_{24}	234
	ν_{25}	121
	ν_{26}	76
	ν_{27}	444
B_{3u}	ν_{28}	208
	ν_{29}	151
	ν_{30}	41
		43

Dieselbe Erscheinung trat in der $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ -Schwingungsanalyse [7] auf, konnte dort jedoch durch die Verfeinerung der Kraftkonstanten behoben werden.

Nach dem Gesagten mußten folglich einige Valenzkraftkonstanten für das $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ geändert werden um ein vernünftiges Eingangskraftfeld zu erhalten. Dieses ist verständlich, da $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ im Gegensatz zum neutralen $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ -Molekül als Ion vorliegt. Weiterhin mußte zumindest eine Wechselwirkungskraftkonstante verwendet werden um einen Satz von Frequenzen zu erhalten, der mit den beobachteten Werten vereinbar ist. Nachfolgend sind diese geänderten Kraftkonstantenwerte (m dyn/Å) des Eingangskraftfeldes aufgeführt:

$$f_r (\text{TiCl}_{eq}) = 1,5; \quad f_t (\text{TiCl}_{ax}) = 1,8;$$

$$f_d (\text{TiCl}_b) = 1,1;$$

$f_{tt} = 0,75$ (Wechselwirkung nur für benachbarte Valenzen);

$$f_\alpha = 0,005; \quad f_\tau = 0,03;$$

$$f_\beta = f_\gamma = f_\delta = f_\varepsilon = f_\varphi = 0,16.$$

Die aus diesem Eingangskraftfeld errechneten Frequenzwerte sind in Tab. 3, Spalte b aufgeführt. Die letztendlich errechneten und den beobachteten Frequenzen (Spalte a) angepaßten $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Wellenzahlen sind in Tab. 3, Spalte c wiedergegeben. Zudem enthält Tab. 3 noch die Potentialenergieverteilungen (PED) der letztendlich berechneten Frequenzen.

Die beobachteten Raman-Frequenzen sind die von Nicholls und Seddon [4], die mit unseren Werten [3] übereinstimmen. Die IR-Frequenzwerte wurden der Arbeit von Creaser und Creighton [2] entnommen. Soweit die Frequenzen der genannten Autoren [2, 4] zugeordnet waren, wurde diese Zuordnung, außer für ν_5 (117 cm^{-1}), beibehalten. Die

Tab. 3. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ und deren Zuordnung und Potentialenergieverteilung (PED).

Species	a	b	c	PED *
A_g	ν_1	382	426	$0,58S_1 + 0,36S_3$
	ν_2	361	348	$0,97S_2$
	ν_3	309	267	$0,30S_3 + 0,20S_4 + 0,20S_1$
	ν_4	187	192	$0,44S_4 + 0,23S_1$
	ν_5	117 [4]	147	$0,78S_5 + 0,21S_6$
	ν_6	64	92	$0,91S_4 + 0,58S_6 + 0,49S_5 + 0,39S_3$
B_{1g}	ν_7	180 [4]	197	180 $0,77S_2 + 0,22S_1$
	ν_8	128 [4]	143	128 $0,79S_1 + 0,23S_2$
B_{2g}	ν_9	395	395	$0,73S_1$
	ν_{10}	132 [4]	167	$0,92S_2 + 0,17S_1$
	ν_{11}	126	126	$0,86S_3$
B_{3g}	ν_{12}	342	436	$0,64S_1 + 0,29S_2$
	ν_{13}	243	264	$0,69S_2$
	ν_{14}	136 [4]	181	$0,60S_4 + 0,55S_3 + 0,23S_1$
	ν_{15}	108	108	$0,38S_3 + 0,35S_4$
A_u	ν_{16}	165	165	$0,88S_1$
	ν_{17}	62	62	$0,88S_2$
B_{1u}	ν_{18}	335 [2]	447	$0,63S_3 + 0,42S_1$
	ν_{19}	315	349	$0,98S_2$
	ν_{20}	223	277	$0,54S_1 + 0,47S_3$
	ν_{21}	196	186	$0,68S_4 + 0,16S_5$
	ν_{22}	139	139	$0,72S_5 + 0,22S_4$
B_{2u}	ν_{23}	377	444	$0,72S_1 + 0,33S_2 + 0,20S_3$
	ν_{24}	278	247	$0,37S_2 + 0,30S_1$
	ν_{25}	114	149	$0,92S_4 + 0,18S_2$
	ν_{26}	92	85	$0,70S_3 + 0,21S_2$
B_{3u}	ν_{27}	350	411	$0,66S_1$
	ν_{28}	172	222	$0,74S_3 + 0,24S_4 + 0,20S_1$
	ν_{29}	153	168	$0,78S_2 + 0,15S_1$
	ν_{30}	43	43	$0,69S_4 + 0,15S_1$

* Werte unter 0,15 sind nicht aufgeführt.

a = experimentelle Frequenzen, teilweise neu zugeordnet;
 b = aus dem Eingangskraftfeld berechnete Frequenzen;
 c = letztlich errechnete Frequenzwerte.

Tab. 4. Letztlich erhaltene Symmetriekraftkonstanten ($\text{m dyn}/\text{\AA}$) für $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$.

A_g	1,478					B_{1g}	0,130		
	0,061	2,722					0,002	0,132	
	0,209	-0,036	1,051						
	-0,027	-0,007	-0,074	0,243					
	-0,085	0,014	-0,111	-0,137	0,321				
	0,039	-0,015	0,042	0,075	-0,031	0,294			
B_{2g}	1,007					B_{3g}	0,976		
	-0,048	0,109					-0,119	0,880	
	0,010	0,011	0,158				-0,011	0,000	0,129
							-0,019	0,027	-0,049
									0,219
A_u	0,160					B_{3u}	1,009		
	-0,001	0,161					0,030	2,071	
							0,078	-0,048	0,961
							-0,104	0,019	-0,223
							0,083	-0,013	0,471
								-0,049	-0,021
									0,410
B_{2u}	1,409					B_{3u}	0,758		
	-0,303	1,179					0,021	0,130	
	0,070	0,025	0,182				-0,017	0,006	0,113
	0,001	-0,061	-0,016	0,174			0,003	0,001	0,010
									0,027

nicht zugeordneten Frequenzen wurden von uns neu zugeordnet, wobei die $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Ergebnisse der Tab. 2 und Tab. 3, Spalte b hilfreich waren. Die inaktiven A_u -Frequenzen und die Werte unter 100 cm^{-1} (außer ν_6 und ν_{26}) sind die aus dem $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ -Kraftfeld [7] für $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ berechneten Werte (Tabelle 2).

In Tab. 4 wird das letztlich erhaltene Kraftfeld in Termen der Symmetriekraftkonstanten ($\text{m dyn}/\text{\AA}$), das zur Berechnung der den beobachteten Frequenzen angepaßten Werte (Tab. 3, Spalte c) diente, aufgeführt.

Berechnungen für Ti_2Cl_9^-

Zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen des Ti_2Cl_9^- wurden verschiedene Diagonal-Kraftkonstanten-Matrixelemente in Termen der Valenzkoordinaten einschließlich der Redundantbedingungen ausprobiert. Die zusätzlichen Koordinatentypen, die nicht zur Konstruktion der Symmetriekoordinaten verwendet, jedoch in Abb. 1 aufgenommen wurden, sind:

$$\alpha (\text{TiCl}_{\text{br}}\text{Ti}-\text{Deformationen}) \text{ und} \\ \gamma (\text{Cl}_2\text{TiCl}_2\text{-Deformationen}).$$

Nach jeder Rechnung wurden die errechneten Frequenzen mit den experimentellen Werten [2, 3, 5] und deren Zuordnung verglichen. Ohne Einführung einiger Wechselwirkungskraftkonstanten konnte

keine vernünftige Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Frequenzen erreicht werden. Die nachfolgend aufgeführten Kraftkonstanten ($\text{m dyn}/\text{\AA}$) wurden als Eingangswerte benutzt:

$$f_r (\text{TiCl}_t) = 1,5; \quad f_d = (\text{TiCl}_{\text{br}}) = 1,1; \\ f_{rr} = f_{rd} = 0,127 \text{ (Wechselwirkungen nur für benachbarte Valenzen);} \\ f_\alpha = 0,005; \quad f_\beta = f_\gamma = f_\delta = 0,16.$$

Die mit diesem Eingangskraftfeld errechneten angenäherten Frequenzen sind in Tab. 5, Spalte b aufgeführt. Diese Wellenzahlen sind relativ gut mit den beobachteten Frequenzen und deren Zuordnung vereinbar. Die beobachteten Frequenzen (Tab. 5, Spalte a) sind die von Creaser und Creighton [2] und die von uns [3]. Bei den mit b gekennzeichneten nicht beobachteten Frequenzen (Spalte c) handelt es sich um die berechneten Werte, die aus dem Eingangskraftfeld erhalten wurden.

Eine Verfeinerung des Kraftfeldes wurde durch eine Anpassung der Kraftkonstantenwerte zur letztlichen Zuordnung der Frequenzen (Tab. 5, Spalte c) erreicht. Hierbei wurde die Normalkoordinaten-Transformations-Matrix (L in $S = LQ$) aus der Eingangskraftfeldberechnung beibehalten.

Die letztlich erhaltenen Kraftkonstanten in Termen der Symmetriekoordinaten sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 5. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des Ti_2Cl_9^- und deren Zuordnung und Potentialenergieverteilung (PED).

Species	a	b	c	PED*	
A_1'	ν_1	419 [3]	422	419	$0,75S_1 + 0,32S_2$
	ν_2	318 [3]	311	318	$0,62S_2 + 0,20S_4 + 0,17S_3$
	ν_3	210 [3]	197	210	$0,70S_4 + 0,22S_1$
	ν_4	146 [3]	124	146	$0,87S_3$
A_2'	ν_5	—	144	144 ^b	$1,0S_1$
E'	ν_6	375	440	375	$0,41S_1 + 0,26S_2$
	ν_7	236	262	236	$0,31S_2 + 0,30S_5 + 0,18S_1$
	ν_8	171 [2]	222	171	$0,43S_1 + 0,34S_3 + 0,29S_5$
	ν_9	74 [2]	126	74	$0,75S_4$
	ν_{10}	57 [2]	87	57	$0,56S_3 + 0,35S_5 + 0,32S_3 + 0,22S_4$
A_1''	ν_{11}	—	83	83 ^b	$1,0S_1$
A_2''	ν_{12}	416 [2]	450	416	$0,68S_2 + 0,43S_1$
	ν_{13}	268 [2]	311	268	$0,56S_1 + 0,38S_2$
	ν_{14}	188 [2]	163	188	$0,94S_3$
E''	ν_{15}	394 [3]	425	394	$0,53S_1 + 0,41S_2$
	ν_{16}	300 [3]	245	300	$0,59S_2$
	ν_{17}	129 [3]	175	129	$0,87S_3 + 0,75S_4 + 0,42S_1$
	ν_{18}	—	126	126 ^b	$0,38S_4 + 0,31S_3$

* Werte unter 0,15 sind nicht aufgeführt.

a = experimentelle Frequenzen, teilweise neu zugeordnet;
b = aus dem Eingangskraftfeld berechnete Frequenzen;
c = letztlich errechnete Frequenzwerte.

Tab. 6. Letztlich erhaltene Symmetriekraftkonstanten ($\text{m dyn}/\text{\AA}$) für Ti_2Cl_9^- .

	A_1'	A_2'	A_1''	A_2''	
	1,823	—	0,158	—	
	0,312	1,199	—	—	
	— 0,004	0,063	—	0,363	
	— 0,040	0,001	—	0,081	0,317
E'	0,947	—	—	—	
	— 0,072	0,738	—	—	
	— 0,018	0,014	—	0,096	
	0,019	— 0,063	—	0,020	0,118
	— 0,045	— 0,034	—	0,004	— 0,018
	—	—	—	—	0,170
A_1''	0,158	—	—	—	
	—	—	—	—	0,159
	0,147	—	—	—	
	— 0,081	—	—	—	
	—	—	—	—	0,359
E''	1,218	—	—	—	
	0,129	1,610	—	—	
	— 0,069	— 0,100	—	0,164	
	0,090	0,003	—	0,087	0,271

Berechnungen für TiCl_5^-

Die Berechnungen der Schwingungsfrequenzen des TiCl_5^- wurden in Analogie zu denen des Ti_2Cl_9^- durchgeführt. Die nachfolgend aufgeführten Kraftkonstanten ($\text{m dyn}/\text{\AA}$) wurden als Eingangs-werte verwendet:

$$f_r(\text{TiCl}_{\text{eq}}) = 1,6; \quad f_d(\text{TiCl}_{\text{ax}}) = 1,8; \\ f_{dd} = 0,24; \\ f(\text{für alle Deformationen}) = 0,16.$$

Die mit diesen Eingangskraftkonstanten errechneten Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 7, Spalte b wiedergegeben. Die beobachteten Raman-frequenzen sind der Ref. [3] und die experimentellen IR-Werte der Ref. [5] entnommen. Die Zuordnung von Creaser und Creighton [5] wurde beibehalten und vervollständigt. Die letztendlich errechneten und den experimentellen Frequenzen angepaßten TiCl_5^- -Wellenzahlen sind in Tab. 7, Spalte c aufgeführt. Ebenfalls mit in Tab. 7 aufgenommen wurden die Potentialenergieverteilungen (PED).

In Tab. 8 ist das letztendlich erhaltene Kraftfeld in Termen der Symmetriekraftkonstanten ($\text{m dyn}/\text{\AA}$) wiedergegeben.

Tab. 7. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des TiCl_5^- und deren Zuordnung und Potentialenergieverteilung (PED).

Species	a	b	c	PED*
A_1'	ν_1	351	349	$1,0S_2$
	ν_2	317	316	$1,0S_1$
A_2'	ν_3	346	388	$0,87S_1 + 0,28S_2$
	ν_4	170	157	$0,74S_2 + 0,15S_1$
E'	ν_5	385	408	$0,86S_1 + 0,18S_2$
	ν_6	212	182	$0,59S_2$
	ν_7	83	120	$1,03S_3 + 0,39S_2$
E''	ν_8	—	164	$1,0S_1$

* Werte unter 0,15 sind nicht aufgeführt.

a = experimentelle Frequenzen, teilweise neu zugeordnet;
b = aus dem Eingangskraftfeld berechnete Frequenzen;
c = letztlich errechnete Frequenzwerte;

Tab. 8. Letztlich erhaltene Symmetriekraftkonstanten ($\text{m dyn}/\text{\AA}$) für TiCl_5^- .

	A_1'	A_2'	A_1''	A_2''
	2,099	—	0,917	—
	0,000	2,573	0,063	0,176
E'	1,332	—	E''	0,160
	— 0,090	0,184	—	—
	0,010	— 0,044	0,096	—

Potentialenergieverteilung [16]

Aus den jeweiligen letztendlich erhaltenen Kraftfeldern der drei Titelverbindungen (Tab. 4, 6 und 8) wurden die Zahlenwerte der Potentialenergieverteilung (PED) der einzelnen Schwingungen berechnet, die in den Tab. 3, 5 und 7 mitaufgeführt

Tab. 9. Mittlere Schwingungsamplituden (\AA) für TiCl_5^- und einige ausgewählte Werte für die Dimeren $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ und Ti_2Cl_9^- bei O und 298 K.

Abstand	$\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$		TiCl_5^-		Ti_2Cl_9^-	
	0 K	298 K	0 K	298 K	0 K	298 K
Ti—Cl _{eq}	0,051	0,066	0,048	0,058	0,050	0,065
Ti—Cl _{ax}	0,050	0,063	0,050	0,061		(Ti—Cl _t)
Ti—Cl _{br}	0,053	0,072	—	—	0,050	0,068
Cl _{eq} ... Cl _{eq}	0,071	0,113	0,061	0,088	0,082	0,160
Cl _{eq} ... Cl _{ax}	0,075	0,128	0,075	0,133		(Cl _t ... Cl _t)
Cl _{ax} ... Cl _{ax}	0,053	0,066	0,052	0,063	—	—
Cl _{br} ... Cl _{br}	0,061	0,091	—	—	0,062	0,092
Ti ... Ti	0,056	0,104	—	—	0,047	0,061

(t = terminal.)

sind. Die Zahlenwerte zeigen, daß neben einigen unvermischten oder nahezu unvermischten Schwingungen überwiegend vermischte Schwingungen vorliegen, also vor allem bei den binuklearen Spezies $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ und Ti_2Cl_9^- starke Kopplungen vorhanden sind.

Mittlere Schwingungsamplituden

Die jeweiligen letztlich erhaltenen Kraftfelder der 3 Chlorotitanationen wurden zur Berechnung ihrer mittleren Schwingungsamplituden [17, 18] für alle bindenden und nichtbindenden interatomaren Abstände benutzt. In Tab. 9 sind alle mittleren Schwingungsamplituden für TiCl_5^- und einige ausgewählte Werte für $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ und Ti_2Cl_9^- bei 0 und 298 K zusammengefaßt.

Für die meisten der korrespondierenden Abstandstypen der 3 Chlorotitanatspecies werden vernünftige und charakteristische Werte gefunden.

Als Besonderheit sind die Ti ... Ti mittleren Schwingungsamplituden des Ti_2Cl_9^- signifikant kürzer als die entsprechenden $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Werte, was eine stärkere Metall-Metall-Wechselwirkung in Ti_2Cl_9^- anzeigen. Im allgemeinen sind jedoch nur geringe Unterschiede der Ti ... Cl mittlere Schwingungsamplitudenwerte vorhanden, wobei Cl sowohl äquatorial als auch axial angeordnet sein kann. Sogar die mittleren Schwingungsamplituden für Ti ... Cl_{br} (Brückenchloratom) sind nicht viel größer ($\sim 0,003$ –0,01 \AA) als jene der endständigen Chloratome.

Anerkennungen

Demiray dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Brockner dem Fonds der Chemischen Industrie und B. N. Cyvin dem Norwegischen Allgemeinwissenschaftlichen Forschungsrat für gewährte finanzielle Unterstützung.

- [1] T. J. Kistenmacher u. G. D. Stucky, Inorg. Chem. **10**, 122 (1971).
- [2] C. S. Creaser u. J. A. Creighton, J. C. S. Dalton **1975**, 1402.
- [3] A. F. Demiray u. W. Brockner, Spectrochim. Acta, Part A (im Druck).
- [4] D. Nicholls u. K. R. Seddon, Spectrochim. Acta **28 A**, 2399 (1972).
- [5] J. A. Creighton u. J. H. S. Green, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 808.
- [6] A. Zalkin u. D. E. Sands, Acta Cryst. **11**, 615 (1958).
- [7] S. J. Cyvin, H. Hovdan u. W. Brockner, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 1905 (1975).
- [8] H. Hovdan, S. J. Cyvin u. W. Brockner, Monatshefte Chem. **106**, 879 (1975).
- [9] W. Brockner, S. J. Cyvin u. H. Hovdan, Inorg. Nucl. Chem. Letters **11**, 171 (1975).
- [10] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.
- [11] S. M. Ohlberg, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 811 (1959).
- [12] J. Brunvoll, Acta Chem. Scand. **21**, 473 (1967) und die hier zitierte Literatur.
- [13] B. Vizi, J. Brunvoll u. A. Müller, Acta Chem. Scand. **22**, 1279 (1968).
- [14] S. J. Cyvin u. J. Brunvoll, J. Mol. Struct. **3**, 151 (1969).
- [15] J. Brunvoll u. S. J. Cyvin, J. Mol. Struct. **3**, 155 (1969) und die hier zitierte Literatur.
- [16] K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York 1970.
- [17] S. J. Cyvin, Spectrochim. Acta **10**, 828 (1959).
- [18] S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier, Amsterdam 1968.