

# Schwingungsberechnungen der Species $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ , $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$ und $\text{TiCl}_5^-$

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  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  and  $\text{TiCl}_5^-$*

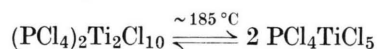
Normal coordinate analyses of the chlorotitanate ions  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  and  $\text{TiCl}_5^-$  have been carried out following Wilson's FG matrix method. The final force constants are given in terms of symmetry coordinates, which are thoroughly specified for a  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  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  $\text{TiCl}_5^-$  and selected values of  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  and  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  are reported.

## Einleitung

Titantetrachlorid als relativ schwache Lewis-säure vermag mit einer Reihe von Chloriddonatoren anionische Komplexionen zu bilden [1, 2]. Bekannt sind bislang die Species  $\text{TiCl}_6^{2-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  und  $\text{TiCl}_5^-$ . Die Art und/oder Menge des Chloriddonators bestimmen im wesentlichen welche der genannten Komplexanionen gebildet werden. Mit  $\text{K(Rb, Cs)Cl}$  beispielsweise läßt sich  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{Alk}_2\text{TiCl}_6$  umsetzen. Bei Verwendung von Tetraalkylammoniumchloriden oder  $\text{PCl}_5$  als Lewisbasen kommt jedoch nach Creaser und Creighton [2] der Größe des Tetraalkylammonium- bzw.  $\text{PCl}_4^+$ -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  $\text{TiCl}_5^-$ -Verbindung gebildet werden, nicht jedoch, wie man erwarten könnte,  $\text{TiCl}_6^{2-}$ -Komplexe entstehen.  $\text{PCl}_4\text{Ti}_2\text{Cl}_9$  kann nach  $1 \text{ PCl}_5 + 2 \text{ TiCl}_4$  in  $\text{POCl}_3$  als Lösungsmittel [1] oder direkt in geschlossenen Ampullen [3] dargestellt werden.

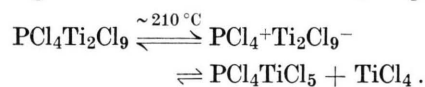
Kürzlich wurde von uns [3] das System  $\text{PCl}_5\text{-TiCl}_4$  ramanspektroskopisch untersucht, wobei

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  $\text{PCl}_4^+$ -Ions erklärt werden könnte und durch den oben erwähnten Einfluß der Größe des Chloriddonatorokations 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  $\text{TiCl}_4$  ab gemäß [3]



Da jetzt die Schwingungsspektren der Chlorotitanatspecies  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  und  $\text{TiCl}_5^-$  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  $\text{M}_2\text{X}_{10}$ -Moleküle wurden von uns [7–9] schon verschiedentlich durchgeführt und die Berechnungen des  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  in dieser Arbeit basieren

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



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 digitalized 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  $\text{M}_2\text{X}_{10}$ -Moleküle [10]

$$\Gamma_{\text{vib}} = 6 A_g + 2 B_{1g} + 3 B_{2g} + 2 A_u + 5 B_{1u} + 4 B_{2u} + 4 B_{3u},$$

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

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4 A_1' + A_2' + 5 E' + A_1'' + 3 A_2'' + 4 E'',$$

wobei  $4 A_1'$ ,  $5 E'$  und  $4 E''$  ramanaktiv und  $5 E'$  und  $3 A_2''$  ultrarotaktiv sind. Nach unserem Wissen sind für solche  $\text{M}_2\text{X}_9$ -Moleküle bislang keinerlei Schwingungsberechnungen durchgeführt. Im folgenden wird deshalb für das  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9$  ein Molekularmodell entwickelt.

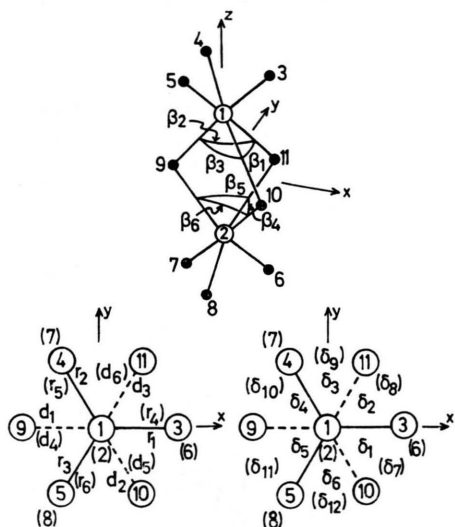


Abb. 1.  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ -Molekularmodell (Symmetrie  $D_{3h}$ ) (beispielsweise bezeichnen:  $r_1$  und  $r_4$  die  $\text{TiCl}_4$ -Valenzen 1–3 bzw. 2–6;  $d_1$  und  $d_4$  die  $\text{TiCl}_4$ -Valenzen 1–9 bzw. 2–9;  $\delta_1$  und  $\delta_7$  die  $\text{Cl}_4\text{TiCl}_4$ -Deformationen 3–1–10 bzw. 6–2–10;  $R$  und  $D$  die  $\text{Ti-Cl}_t$ - bzw.  $\text{Ti-Cl}_{br}$ -Gleichgewichtsabstände).

In Abb. 1 sind die Definitionen der verschiedenen Valenz- und Deformationskoordinaten für  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9$  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  $E'(a)$ :

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

Rasse  $E'(b)$ :

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

Rasse  $A_1''$ :

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

Rasse  $A_2''$ :

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

Rasse  $E''(a)$ :

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

$$S_{3a}(E'') = \frac{1}{2}(RD)^{1/2}(\xi_2 - \xi_3 - \xi_5 + \xi_6),$$

$$S_{4a}(E'') = (RD/12)^{1/2}(2\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 - 2\eta_4 + \eta_5 + \eta_6);$$

Rasse  $E''(b)$ :

$$S_{1b}(E'') = 12^{-1/2}(2r_1 - r_2 - r_3 - 2r_4 + r_5 + r_6),$$

$$S_{2b}(E'') = 12^{-1/2}(2d_1 - d_2 - d_3 - 2d_4 + d_5 + d_6),$$

$$S_{3b}(E'') = (RD/12)^{1/2}(2\xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - 2\xi_4 + \xi_5 + \xi_6),$$

$$S_{4b}(E'') = \frac{1}{2}(RD)^{1/2}(-\eta_2 + \eta_3 + \eta_5 - \eta_6).$$

Zwischenkombinationen der  $\delta$ -Typ-Deformationen wurden auf folgende Weise konstruiert:

Symmetrische Kombinationen (erster Typ):

$$\xi_1 = 2^{-1/2}(\delta_1 + \delta_2),$$

$$\xi_2 = 2^{-1/2}(\delta_3 + \delta_4),$$

$$\xi_3 = 2^{-1/2}(\delta_5 + \delta_6),$$

$$\xi_4 = 2^{-1/2}(\delta_7 + \delta_8),$$

$$\xi_5 = 2^{-1/2}(\delta_9 + \delta_{10}),$$

$$\xi_6 = 2^{-1/2}(\delta_{11} + \delta_{12}).$$

Asymmetrische Kombinationen (zweiter Typ):

$$\eta_1 = 2^{-1/2}(\delta_1 + \delta_2),$$

$$\eta_2 = 2^{-1/2}(\delta_3 + \delta_4),$$

$$\eta_3 = 2^{-1/2}(\delta_5 + \delta_6),$$

$$\eta_4 = 2^{-1/2}(\delta_7 + \delta_8),$$

$$\eta_5 = 2^{-1/2}(\delta_9 + \delta_{10}),$$

$$\eta_6 = 2^{-1/2}(\delta_{11} + \delta_{12}).$$

Nach Creighton und Green [5] und Creaser und Creighton [2] ist das  $\text{TiCl}_5^-$ -Anion wie beispielsweise das  $\text{SbCl}_5$ -Molekül [11] trigonal-bipyramidal gebaut und hat  $D_{3h}$ -Symmetrie. Eine Schwingungsanalyse ergibt für  $\text{TiCl}_5^-$  [10]

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

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  $\text{XY}_3\text{Z}_2$  [15].

Zur Wiedergabe des Schwingungsverhaltens der Chlorotitanationen  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{TiCl}_5^-$  und  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  wurde die Wilson-FG-Matrizen-Methode [10] verwendet. Die erforderlichen Symmetriekoordinaten wurden den schon publizierten jeweiligen Molekularmodellen ( $\text{M}_2\text{X}_{10}$  [7],  $\text{XY}_3\text{Z}_2$  [15]) entnommen bzw. für  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  vorangehend neu entwickelt.

## Normalkoordinatenanalyse

### Strukturparameter

Die benutzten Molekularparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Abstände und Winkel für  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  und  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  sind Mittelwerte nach Ref. [1]. Die Werte für  $\text{TiCl}_5^-$  sind Schätzwerte, die auf den  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Werten basieren und durch Vergleich bekannter Daten ähnlicher Moleküle wie beispielsweise  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  [6] (in Relation zu  $\text{NbCl}_5$ ) [7] erhalten wurden.

Tab. 1. Zusammenfassung der benutzten Molekularparameter der Chlorotitanationen  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  und  $\text{TiCl}_5^-$ .

		$\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$	$\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$	$\text{TiCl}_5^-$
$r_{\text{Ti-Cl}_{\text{eq}}}$	(Å)	2,258	2,2	2,25
$r_{\text{Ti-Cl}_{\text{ax}}}$	(Å)	2,2955	2,2	2,3
$r_{\text{Ti-Cl}_{\text{br}}}$	(Å)	2,4935	2,5	
$\angle \text{Cl}_{\text{eq}}\text{TiCl}_{\text{ax}}$	(°)		91,1	90
$\angle \text{Cl}_{\text{ax}}\text{TiCl}_{\text{br}}$	(°)	87,29	91,0	
$\angle \text{Cl}_{\text{eq}}\text{TiCl}_{\text{eq}}$	(°)	100,33		120
$\angle \text{TiCl}_{\text{br}}\text{Ti}$	(°)	101,21	86,7	
$\angle \text{Cl}_{\text{br}}\text{TiCl}_{\text{br}}$	(°)		78,1	

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

### Berechnungen für $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$

Die erste Berechnung der  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Schwingungsfrequenzen wurde, wie im einzelnen für  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  [7] beschrieben, durchgeführt, wobei auch gleich die Valenzkraftkonstanten des  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  [7] ( $f_r = 1,9$ ;  $f_t = 2,2$  und  $f_d = 0,9$  m dyn/Å) als Eingangskraftkonstanten für  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  übernommen wurden.

In Tab. 2 sind die einleitend berechneten  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Frequenzwerte zusammen mit den entsprechenden  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ -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  $537\text{ cm}^{-1}$  festgestellt.

Tab. 2. Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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]	$\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$
$A_g$	$\nu_1$	376
	$\nu_2$	325
	$\nu_3$	247
	$\nu_4$	158
	$\nu_5$	128
	$\nu_6$	78
$B_{1g}$	$\nu_7$	169
	$\nu_8$	122
$B_{2g}$	$\nu_9$	440
	$\nu_{10}$	150
	$\nu_{11}$	107
$B_{3g}$	$\nu_{12}$	372
	$\nu_{13}$	245
	$\nu_{14}$	150
	$\nu_{15}$	94
$A_u$	$\nu_{16}$	139
	$\nu_{17}$	56
$B_{1u}$	$\nu_{18}$	383
	$\nu_{19}$	325
	$\nu_{20}$	270
	$\nu_{21}$	157
	$\nu_{22}$	123
$B_{2u}$	$\nu_{23}$	375
	$\nu_{24}$	234
	$\nu_{25}$	121
	$\nu_{26}$	76
$B_{3u}$	$\nu_{27}$	444
	$\nu_{28}$	208
	$\nu_{29}$	151
	$\nu_{30}$	41

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 ( $\text{m dyn}/\text{\AA}$ ) des Eingangskraftfeldes aufgeführt:

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

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

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

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

$$f_\beta = f_\gamma = f_\delta = f_\epsilon = f_\phi = 0,16.$$

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  $\nu_5$  ( $117 \text{ cm}^{-1}$ ), beibehalten. Die

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

Species	a	b	c	PED *	
A <sub>g</sub>	<i>ν</i> <sub>1</sub>	382	426	382	0,58 <i>S</i> <sub>1</sub> + 0,36 <i>S</i> <sub>3</sub>
	<i>ν</i> <sub>2</sub>	361	348	361	0,97 <i>S</i> <sub>2</sub>
	<i>ν</i> <sub>3</sub>	309	267	309	0,30 <i>S</i> <sub>3</sub> + 0,20 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,20 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>4</sub>	187	192	187	0,44 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,23 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>5</sub>	117 [4]	147	117	0,78 <i>S</i> <sub>5</sub> + 0,21 <i>S</i> <sub>6</sub>
	<i>ν</i> <sub>6</sub>	64	92	64	0,91 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,58 <i>S</i> <sub>6</sub> + 0,49 <i>S</i> <sub>5</sub> + 0,39 <i>S</i> <sub>3</sub>
B <sub>1g</sub>	<i>ν</i> <sub>7</sub>	180 [4]	197	180	0,77 <i>S</i> <sub>2</sub> + 0,22 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>8</sub>	128 [4]	143	128	0,79 <i>S</i> <sub>1</sub> + 0,23 <i>S</i> <sub>2</sub>
B <sub>2g</sub>	<i>ν</i> <sub>9</sub>		395	395	0,73 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>10</sub>	132 [4]	167	132	0,92 <i>S</i> <sub>2</sub> + 0,17 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>11</sub>		126	126	0,86 <i>S</i> <sub>3</sub>
B <sub>3g</sub>	<i>ν</i> <sub>12</sub>	342	436	342	0,64 <i>S</i> <sub>1</sub> + 0,29 <i>S</i> <sub>2</sub>
	<i>ν</i> <sub>13</sub>	243	264	243	0,69 <i>S</i> <sub>2</sub>
	<i>ν</i> <sub>14</sub>	136 [4]	181	136	0,60 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,55 <i>S</i> <sub>3</sub> + 0,23 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>15</sub>		108	108	0,38 <i>S</i> <sub>3</sub> + 0,35 <i>S</i> <sub>4</sub>
A <sub>u</sub>	<i>ν</i> <sub>16</sub>		165	165	0,88 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>17</sub>		62	62	0,88 <i>S</i> <sub>2</sub>
B <sub>1u</sub>	<i>ν</i> <sub>18</sub>	335 [2]	447	335	0,63 <i>S</i> <sub>3</sub> + 0,42 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>19</sub>	315	349	315	0,98 <i>S</i> <sub>2</sub>
	<i>ν</i> <sub>20</sub>	223	277	223	0,54 <i>S</i> <sub>1</sub> + 0,47 <i>S</i> <sub>3</sub>
	<i>ν</i> <sub>21</sub>	196	186	196	0,68 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,16 <i>S</i> <sub>5</sub>
	<i>ν</i> <sub>22</sub>		139	139	0,72 <i>S</i> <sub>5</sub> + 0,22 <i>S</i> <sub>4</sub>
B <sub>2u</sub>	<i>ν</i> <sub>23</sub>	377	444	377	0,72 <i>S</i> <sub>1</sub> + 0,33 <i>S</i> <sub>2</sub> + 0,20 <i>S</i> <sub>3</sub>
	<i>ν</i> <sub>24</sub>	278	247	278	0,37 <i>S</i> <sub>2</sub> + 0,30 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>25</sub>	114	149	114	0,92 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,18 <i>S</i> <sub>2</sub>
	<i>ν</i> <sub>26</sub>	92	85	92	0,70 <i>S</i> <sub>3</sub> + 0,21 <i>S</i> <sub>2</sub>
B <sub>3u</sub>	<i>ν</i> <sub>27</sub>	350	411	350	0,66 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>28</sub>	172	222	172	0,74 <i>S</i> <sub>3</sub> + 0,24 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,20 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>29</sub>	153	168	153	0,78 <i>S</i> <sub>2</sub> + 0,15 <i>S</i> <sub>1</sub>
	<i>ν</i> <sub>30</sub>		43	43	0,69 <i>S</i> <sub>4</sub> + 0,15 <i>S</i> <sub>1</sub>

\* 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 (m dyn/Å) 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	0,471		
						0,083	−0,013	−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  $100\text{ cm}^{-1}$  (außer  $\nu_6$  und  $\nu_{26}$ ) 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 (m dyn/Å), das zur Berechnung der den beobachteten Frequenzen angepaßten Werte (Tab. 3, Spalte c) diente, aufgeführt.

#### Berechnungen für $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$

Zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen des  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  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:

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

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 (m dyn/Å) wurden als Eingangswerte benutzt:

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

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 letzten 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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) des  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  und deren Zuordnung und Potentialenergieverteilung (PED).

Species	a	b	c	PED *
$A_1'$ $\nu_1$	419 [3]	422	419	$0,75S_1 + 0,32S_2$
$\nu_2$	318 [3]	311	318	$0,62S_2 + 0,20S_4 + 0,17S_3$
$\nu_3$	210 [3]	197	210	$0,70S_4 + 0,22S_1$
$\nu_4$	146 [3]	124	146	$0,87S_3$
$A_2'$ $\nu_5$	—	144	144 <sup>b</sup>	$1,0S_1$
$E'$ $\nu_6$	375	440	375	$0,41S_1 + 0,26S_2$
$\nu_7$	236	262	236	$0,31S_2 + 0,30S_5 + 0,18S_1$
$\nu_8$	171 [2]	222	171	$0,43S_1 + 0,34S_3 + 0,29S_5$
$\nu_9$	74 [2]	126	74	$0,75S_4$
$\nu_{10}$	57 [2]	87	57	$0,56S_3 + 0,35S_5 + 0,32S_3 + 0,22S_4$
$A_1''$ $\nu_{11}$	—	83	83 <sup>b</sup>	$1,0S_1$
$A_2''$ $\nu_{12}$	416 [2]	450	416	$0,68S_2 + 0,43S_1$
$\nu_{13}$	268 [2]	311	268	$0,56S_1 + 0,38S_2$
$\nu_{14}$	188 [2]	163	188	$0,94S_3$
$E''$ $\nu_{15}$	394 [3]	425	394	$0,53S_1 + 0,41S_2$
$\nu_{16}$	300 [3]	245	300	$0,59S_2$
$\nu_{17}$	129 [3]	175	129	$0,87S_3 + 0,75S_4 + 0,42S_1$
$\nu_{18}$	—	126	126 <sup>b</sup>	$0,38S_4 + 0,31S_3$

\* 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 ( $\text{m dyn/\AA}$ ) für  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$ .

$A_1'$	1,823				$A_2'$	0,159
	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	$A_2''$	1,415			
			0,147	1,510		
			— 0,081	— 0,166	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  $\text{TiCl}_5^-$ 

Die Berechnungen der Schwingungsfrequenzen des  $\text{TiCl}_5^-$  wurden in Analogie zu denen des  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  durchgeführt. Die nachfolgend aufgeführten Kraftkonstanten ( $\text{m dyn/\AA}$ ) wurden als Eingangswerte 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 Ramanfrequenzen 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  $\text{TiCl}_5^-$ -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 ( $\text{m dyn/\AA}$ ) wiedergegeben.

Tab. 7. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) des  $\text{TiCl}_5^-$  und deren Zuordnung und Potentialenergieverteilung (PED).

Species	a	b	c	PED *
$A_1'$ $\nu_1$	351	349	351	$1,0S_2$
$\nu_2$	317	316	317	$1,0S_1$
$A_2'$ $\nu_3$	346	388	346	$0,87S_1 + 0,28S_2$
$\nu_4$	170	157	170	$0,74S_2 + 0,15S_1$
$E'$ $\nu_5$	385	408	385	$0,86S_1 + 0,18S_2$
$\nu_6$	212	182	212	$0,59S_2$
$\nu_7$	83	120	83	$1,03S_3 + 0,39S_2$
$E''$ $\nu_8$	—	164	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 ( $\text{m dyn/\AA}$ ) für  $\text{TiCl}_5^-$ .

$A_1'$	2,099		$A_2'$	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 (Å) für  $\text{TiCl}_5^-$  und einige ausgewählte Werte für die Dimeren  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  und  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  bei 0 und 298 K.

Abstand	$\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$		$\text{TiCl}_5^-$		$\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$		
	0 K	298 K	0 K	298 K	0 K	298 K	
Ti—Cl <sub>eq</sub>	0,051	0,066	0,048	0,058	0,050	0,065	(Ti—Cl <sub>t</sub> )
Ti—Cl <sub>ax</sub>	0,050	0,063	0,050	0,061			
Ti—Cl <sub>br</sub>	0,053	0,072	—	—	0,050	0,068	
Cl <sub>eq</sub> ... Cl <sub>eq</sub>	0,071	0,113	0,061	0,088	0,082	0,160	(Cl <sub>t</sub> ... Cl <sub>t</sub> )
Cl <sub>eq</sub> ... Cl <sub>ax</sub>	0,075	0,128	0,075	0,133			
Cl <sub>ax</sub> ... Cl <sub>ax</sub>	0,053	0,066	0,052	0,063	—	—	
Cl <sub>br</sub> ... Cl <sub>br</sub>	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  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  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  $\text{TiCl}_5^-$  und einige ausgewählte Werte für  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  und  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  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  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  signifikant kürzer als die entsprechenden  $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Werte, was eine stärkere Metall-Metall-Wechselwirkung in  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  anzeigt. 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<sub>br</sub> (Brückenchloratom) sind nicht viel größer (~ 0,003–0,01 Å) 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*, 2<sup>nd</sup> 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.