

# Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur von $\text{SiF}_4 \cdot 2$ Amin-Addukten

Von

H. Bürger, W. Sawodny und F. Höfler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz und dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 3. Juli 1965)

Die Addukte von  $\text{SiF}_4$  mit 2 Molekülen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  wurden IR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Schwingungsspektren,  $^{19}\text{F}$ -Breitband-KMR und chemische Eigenschaften stehen mit einer *cis*-oktaedrischen Struktur im Einklang, in der vermutlich durch Dipol—Dipol-Wechselwirkungen einzelne Komplexmoleküle zu polymeren Einheiten zusammentreten.

Complexes of  $\text{SiF}_4$  with 2 molecules of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , and  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  were investigated by IR and Raman spectroscopy. The results as well as  $^{19}\text{F}$  broadline nmr and chemical properties support a *cis*-octahedral structure. Probably dipol—dipol interactions are responsible for the association of the complex molecule.

Im Gegensatz zu anderen Siliciumtetrahalogeniden reagiert  $\text{SiF}_4$  mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen nicht unter Substitution es bildet damit unlösliche, sublimierbare 1:2-Addukte. Obwohl  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  die älteste SiN-Verbindung überhaupt ist<sup>1</sup> und alle  $\text{SiF}_4$ -Addukte leicht aus  $\text{SiF}_4$  und  $\text{NH}_3$  bzw. primären, sekundären, tertiären Aminen oder auch Hydrazin in der Gasphase oder einem Lösungsmittel dargestellt werden können, liegt die Struktur dieser Moleküle noch weitgehend im Unklaren. Vermutlich ist ihre völlige Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln dafür verantwortlich, daß über ihre Eigenschaften nur wenig bekannt ist.

Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch eine verhältnismäßig hohe thermische Beständigkeit aus. So dissoziiert  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  unter

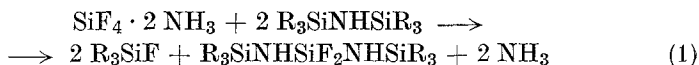
<sup>1</sup> J. Davy, Philos. Trans. 1812 I, 352.

Atmosphärendruck bei 185°<sup>2</sup> lediglich in SiF<sub>4</sub> und 2 NH<sub>3</sub> zurück. Bis hinauf zu Temperaturen von 900° wie auch in flüssigem NH<sub>3</sub><sup>2</sup> finden sich bei der Umsetzung von SiF<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub> keine anderen Reaktionsprodukte als das SiF<sub>4</sub> · 2 NH<sub>3</sub>.

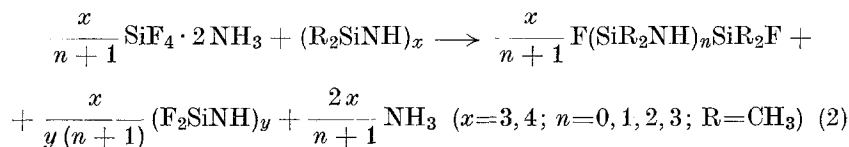
Die Eigenschaften der Addukte aliphatischer und aromatischer Amine sowie von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> an SiF<sub>4</sub> entsprechen weitgehend denen des SiF<sub>4</sub> · 2 NH<sub>3</sub>. SiF<sub>4</sub> · 2 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>3</sup>, das einzige Reaktionsprodukt im System SiF<sub>4</sub>—N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, übertrifft in seiner thermischen Beständigkeit noch das NH<sub>3</sub>-Addukt, und seine Reaktion mit NH<sub>3</sub> und Äthylendiamin, die zu einem partiellen Ligandenaustausch führt, gibt seine Verwandtschaft zum SiF<sub>4</sub> · 2 NH<sub>3</sub> deutlich zu erkennen.

### Chemische Reaktionen

Außer den Ligandenaustauschreaktionen, der Spaltung von SiF<sub>4</sub> · 2 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit BF<sub>3</sub> in SiF<sub>4</sub> und BF<sub>3</sub> · N<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>3</sup> sowie der Hydrolyse<sup>2</sup>, die zu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, SiO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>F führt, wurden die chemischen Eigenschaften der SiF<sub>4</sub>-Addukte nicht weiter untersucht. Erst ihre Reaktion mit linearen und ringförmigen Silazanen<sup>4</sup>, die nach



und



zu einer ganzen Reihe neuartiger fluorhaltiger Silicium—Stickstoff-Verbindungen führt, zeigt, daß sie keine reaktionsträgen oder chemisch inerten Substanzen sind, sondern mit geeigneten Partnern zu wertvollen Synthesen eingesetzt werden können.

Darüber hinaus geben diese Reaktionen Hinweise auf die Struktur der Addukte. Sowohl nach (1) als auch (2) zerfällt das SiF<sub>4</sub> · 2 NH<sub>3</sub> in zwei Moleküle NH<sub>3</sub>, zwei F- und einen —SiF<sub>2</sub>—Baustein. Dieses —SiF<sub>2</sub>—übernimmt dann entweder 2 R<sub>3</sub>SiNH-Gruppen, die durch Trennung einer SiN-Bindung des R<sub>3</sub>SiNHSiR<sub>3</sub> gebildet werden (1) oder tritt im Falle der Cyclosilazane (2) mit dem Spaltungsprodukt —NH— zu einer nicht flüchtigen, farblosen, hochpolymeren Substanz (F<sub>2</sub>SiNH)<sub>y</sub> zusammen.

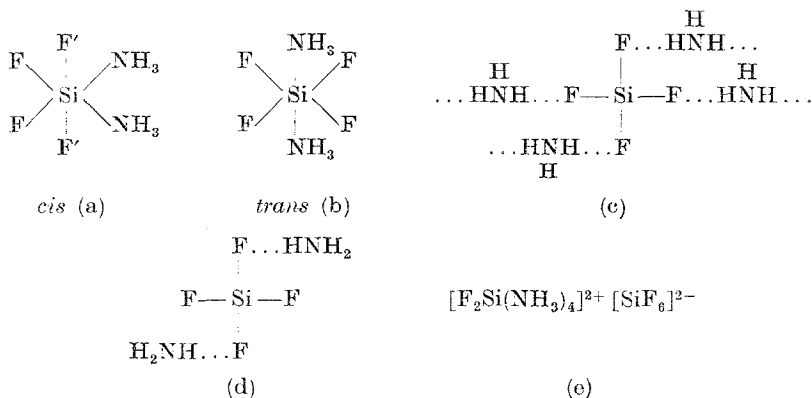
Beide Reaktionen legen den Schluß nahe, daß im SiF<sub>4</sub> · 2 NH<sub>3</sub> je zwei verschieden gebundene F-Atome vorliegen, die unter den vielen

<sup>2</sup> D. B. Miller und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4998 (1955).

<sup>3</sup> R. C. Aggarwal und M. Onyszchuk, Canad. J. Chem. **41**, 876 (1961).

<sup>4</sup> U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **76**, 497 (1964).

möglichen Strukturen, von denen einige im folgenden wiedergegeben sind, (a), (d) oder (e) befürworten.



### Spektroskopische Untersuchungen

Eine weitere Klärung der Struktur versprochen wir uns von einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen. Bisher sind vom  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  lediglich IR-Spektren im NaCl-Bereich bekannt geworden<sup>3, 5, 6</sup>. *Aggarwal* und *Onyszchuk*<sup>3</sup> schließen dabei aus der Aufspaltung einer bei  $935/905 \text{ cm}^{-1}$  aufgefundenen Bande, die als SiN-Valenzschwingung angesprochen wird, auf eine *cis*-Struktur des Komplexes.

Da es ein wesentliches Ziel unserer Untersuchungen war, die SiN-Valenzschwingungen in  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NR}_3$ -Addukten aufzufinden, um hieraus Valenzkraftkonstanten der koordinativen SiN-Bindung auszurechnen, und bereits eine Übersichtsrechnung — die mit  $920 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu\text{SiN}$  bei *cis*-Struktur eine wenig wahrscheinliche SiN-Valenzkraftkonstante von  $5,3 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  ergibt (die höchsten SiN-Valenzkraftkonstanten findet man mit  $4,3 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  in Alkalidisilylamiden<sup>7</sup>) — an der Richtigkeit dieser Zuordnung Zweifel aufkommen ließ, führten wir erneute spektroskopische Untersuchungen an  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  und  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$  durch. Da die Schwingungen des  $\text{SiF}_4\text{N}_2$ -Gerüsts unterhalb  $750 \text{ cm}^{-1}$  erwartet wurden, nahmen wir auch die Ramanspektren der kristallinen Verbindungen auf und erweiterten die IR-Spektren bis  $33 \text{ cm}^{-1}$ .

Um mit Sicherheit die Gerüstschwingungen von den inneren Schwingungen der Liganden abtrennen zu können, stellten wir auch  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ND}_3$  und  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NH}_2$  dar und nahmen ihre Spektren auf.

<sup>5</sup> T. S. Piper und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

<sup>6</sup> V. Gutmann und K. Utvary, Mh. Chem. **90**, 706 (1959).

<sup>7</sup> H. Bürger, Abstr. 8th European Congr. Molec. Spectroscopy, Copenhagen 1965, Nr. 329.

Beim Übergang von  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  zu  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ND}_3$  erwartet man, daß sich die inneren Schwingungen des  $\text{NH}_3$  um einen Faktor von ca. 1,35 zu kleineren Wellenzahlen hin verschieben. Die SiF-Schwingungen sollten unverändert bleiben, während je nach Struktur die SiN-Schwingungen um folgende Faktoren langwellig verschoben sein sollten:

$$\begin{aligned} \text{cis: } & \nu_{\text{as}} \text{ und } \nu_{\text{s}} \text{ SiN } 1,050 \\ \text{trans: } & \nu_{\text{as}} 1,036, \nu_{\text{s}} 1,083. \end{aligned}$$

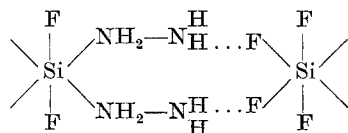
Aus den in Tab. 1 zusammengestellten Schwingungsspektren von  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ ,  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ND}_3$ ,  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NH}_2$ , die im Bereich der Gerüstdeformationen wegen fehlenden Vergleichsmaterials nur schwierig und wenig detailliert zuzuordnen sind, lassen sich folgende Aussagen ableiten:

Die Deuterierung zeigt, daß bei  $920 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  eine innere Schwingung der  $\text{NH}_3$ -Gruppe, vermutlich  $\rho\text{NH}_3$ , liegt. Im  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  ist  $440/445$  eine SiN-Valenzschwingung. Wegen der geringen Verschiebung wird es sich kaum um  $\nu_{\text{s}} \text{ SiN}_2$  der *trans*-Form (b) handeln, und wegen der Ramanintensität auch nicht  $\nu_{\text{as}}$  der *trans*-Form sein, obwohl dazu bemerkt werden muß, daß in Kristallen die Auswahlregeln durch Kristallfeldeffekte oft zusammenbrechen.

Wir glauben, daß in  $440/445 \text{ cm}^{-1}$  die beiden orthogonalen SiN-Schwingungen der *cis*-Form (a) zusammenfallen, und daß die lagekonstanten Schwingungen bei  $480 \text{ cm}^{-1}$   $\text{SiF}_2$ -Deformationsschwingungen (im  $\text{SiF}_6^{2-}$  bei  $490 \text{ st}$  und  $470 \text{ st}$ ) sind. Auch im Bereich der SiF-Valenzschwingungen, in dem man für (a) 4 Raman- und IR-aktive, für (b) 2 Raman- und 1 IR-aktive, nicht koinzidierende Schwingungen erwartet, spricht das Spektrum eher für die *cis*-Form.

Strukturen mit Wasserstoffbrücken (c, d) lassen sich wegen der scharfen und oberhalb  $3200 \text{ cm}^{-1}$  auftretenden NH-Schwingungen ausschließen. Weiterhin spricht die Existenz eines  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Adduktes gegen Formen, in denen das Donormolekül allein über Wasserstoffbrücken gebunden wird.

Lediglich im  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Addukt treten dem Spektrum zufolge auch Protonenbrücken auf. Bei *cis*-oktaedrischer Anordnung der Liganden enthält das  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$  2 freie  $\text{NH}_2$ -Gruppen, und es sieht so aus, als ob diese NH...F-Brücken wie in



oder auch mit den achsialen F-Atomen ausbilden würden.

Für diese Vermutung spricht einerseits die tiefe Lage einer  $\text{SiF}$ -Valenzschwingung ( $550/560 \text{ cm}^{-1}$ ), andererseits die Beobachtung, daß sich das Hydrazinaddukt im Gegensatz zu allen anderen Addukten nicht sublimieren läßt.

Somit scheiden Strukturen wie (c) und (d) für  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$  aus, und der leichte Zerfall in  $\text{NH}_3$  und  $\text{SiF}_4$  läßt es kaum möglich erscheinen, daß eine salzartige Struktur (e) mit einem  $\text{SiF}_6^{2-}$  vorliegt, für die man in polaren Lösungsmitteln eine gewisse Löslichkeit erwartet.

Ein letztes, schwerwiegendes Argument für ein *cis*-oktaedrisches  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$  erbrachte sein  $^{19}\text{F}$ -Breitband-Kernresonanzspektrum, das aus 2 verschieden breiten, geringfügig gegeneinander verschobenen Linien besteht, die etwa auf die gleiche Anzahl von F-Atomen zurückgehen.

Aus dem Zusammenspiel aller chemischen und physikalischen Eigenschaften glauben wir schließen zu können, daß im  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$  und den analogen  $\text{ND}_3$ -,  $\text{N}_2\text{H}_4$ - und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Verbindungen einzelne *cis*-oktaedrische Moleküle vorliegen. Sie treten zu hochpolymeren Aggregaten zusammen, die nur im Falle des Hydrazin-Adduktes durch Protonenbrücken stabilisiert werden.

In Übereinstimmung mit *Aggarwal* und *Onyszczuk*<sup>8</sup> nehmen wir an, daß die *cis*-Struktur hohe Dipol—Dipol-Wechselwirkungen ermöglicht, die für den Zusammenhalt der Molekülgitter mitverantwortlich sind.

### Kraftkonstantenrechnungen

Für das *cis*-oktaedrische  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$  ( $\text{NH}_3$  als Massenpunkt,  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie) wurden in den Rassen  $\text{A}_1$ ,  $\text{B}_1$  und  $\text{B}_2$  Kraftkonstantenrechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse innerhalb enger Grenzen auch für die anderen Komplexe Gültigkeit haben.

Im einzelnen wendeten wir die *Wilsonsche* FG-Matrix-Methode<sup>8</sup> zur Aufstellung der Schwingungsgleichungen an, die nach einem neuen Iterationsverfahren gelöst wurden<sup>9</sup>.

Folgende Zuordnungen wurden verwendet (F äquatorial, F' achsial):

$\text{A}_1$	$\nu_s \text{ SiF}_2$	680 $\text{ cm}^{-1}$	$\text{B}_1$	$\nu_{as} \text{ SiF}_2$	638 $\text{ cm}^{-1}$
	$\nu_s \text{ SiF}'_2$	619		$\nu_{as} \text{ SiN}_2$	443
	$\nu_s \text{ SiN}_2$	443		$\rho \text{ SiF}_2$	353
	$\delta_s \text{ SiF}_2$	353		$\rho \text{ SiN}_2$	284
	$\delta_s \text{ SiF}'_2$	284	$\text{B}_2$	$\nu_{as} \text{ SiF}'_2$	715
	$\delta_s \text{ SiN}_2$	203		$\gamma \text{ SiN}_2$	203
				$\gamma \text{ SiF}_2$	480

<sup>8</sup> *E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, Molecular Vibrations, New York 1955.*

<sup>9</sup> *W. Sawodny, A. Fadini und K. Ballein, Spectrochim. Acta [London] 21, 995 (1965).*

Tabelle 1. IR- und Ramanspektren von Addukten des SiF<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub>, ND<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

SiF <sub>4</sub> · 2 NH <sub>3</sub>		SiF <sub>4</sub> · 2 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		SiF <sub>4</sub> · 2 ND <sub>3</sub>		SiF <sub>4</sub> · 2 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		Zuordnung
IR <sup>a</sup>	IR	Raman	IR <sup>b</sup>	IR	IR <sup>b</sup>	Raman	IR	
3500 — 3000 stb	3345 m 3320 m 3120 ss 3025 —	3330 st 3280 sst	3395 — 2650 stb	3275 m 3245 m 3020 — 2920 m	2480 sst 2375 st 3320 ss* 3110 ss*	3320 sst 3220 st	3306 st 3225 st 3162 st	$\nu_{as}$ NH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> $\nu_s$ NH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> $\nu$ NH Brücken
1610 ss	1585 m	1610 m	1667 m 1646 m 1616 st 1558 m 1498 st	1578 m 1526 m 1483 m	1300 s 1170 m 1120 Sch	1650 ss 1610 s 1530 s	3035 m 3021 m 2976 st 2821 s	$\nu$ CH $\delta_{as}$ NH <sub>3</sub>
1435 st 1408 sst	1385 sst				1060 sst 1335 s* 1300 ss*	1385 ss 1340 ss	1473 st 1428 ss 1405 s 1334 st 1255 ss	$\delta_s$ NH <sub>3</sub> $\delta$ NH <sub>2</sub>
1387 m	1356 sst	1350 s		1200 s				$\delta$ CH <sub>3</sub>
1070 m	1060 s	1220 ss	1118 st 1092 m	1085 sst	790 Schb	1020 m	1110 st	$\rho$ NH <sub>3</sub> , $\rho$ , $\gamma$ NH <sub>2</sub> $\rho$ CH <sub>3</sub>

935 s	920 sst	950 s	660 m	988 st	954 st	975 sst	1073 m	$\nu\text{NN}, \nu\text{CN}$
905 s				978 st			1026 m	
				950 m			1009 ss	
835 s		820 s				820 s	928 m	$\rho\text{NH}_3$
							825 sst	$\rho\text{NH}_2$
							777 sst	$\gamma\text{NH}_2$
725 st	715 sst	680 s	720 sst	765 st	730 st		745 m	
	619 st	638 st	615 m	740 st	660 st		706 st	$\nu\text{SiF}$
	480 m	618 st	475 st		610 ss		640 ss	
		480 m	440 st		560 s		604 m	
	445 m	440 st	431 m		478 st	465 s	482 st	$\delta\text{SiF}_2$ bzw. $\nu\text{SiN}$
	356 s	350 s	396 ss		408 s	410 s	442 s	
							419 s	$\nu\text{SiN}$
							407 ss	
							386 ss	
							375 ss	
							304 ss	$\delta\text{SiF}_2$
	284 m		286 ss				315 m	
	203 st		181 st		277 sst		267 st	
					222 sst		212 sst	$\delta\text{SiN}_2$

\* Verunreinigungen durch H—D-Austausch.

Aus den Rechenergebnissen lassen sich folgende Valenzkraft-, Wechselwirkungs- und Kopplungskonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) ableiten:

$f \text{ SiN}$	1,506	$f' \text{ SiN}$	0,010	$f \text{ SiN/SiF}$	- 0,023	$f \text{ SiN/SiF}'$	0
$f \text{ SiF}'$	3,307	$f' \text{ SiF}'$	0,980	$f \text{ SiF}$	2,595	$f' \text{ SiF}$	0,155

Obwohl höchste und niedrigste SiF-Schwingung den achsialen SiF'<sub>2</sub>-Schwingungen zugeordnet wurden, fällt  $f \text{ SiF}'$  gegen die Erwartung höher als  $f \text{ SiF}$  aus. Diese Diskrepanz geht ebenso wie der von Null verschiedene Wert von  $f' \text{ SiF}$  vermutlich auf Abweichungen von der regulären Oktaederform zurück, die für die Rechnungen zugrunde gelegt wurde. Solange keine Röntgenstrukturuntersuchung vorliegt, sind die berechneten Kraftkonstanten deshalb nur Näherungswerte. Die Größe der SiN-Valenzkraftkonstanten entspricht jener von koordinativen  $M\text{eN}$ -Bindungen in Übergangsmetall-Ammin-Komplexen<sup>10</sup> und ist wesentlich geringer als in kovalenten SiN-Verbindungen, für die man SiN-Valenzschwingungen zwischen 500 und 1100  $\text{cm}^{-1}$  und Valenzkraftkonstanten von 3,0—4,3  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  findet.

### Experimenteller Teil

Die Ausgangssubstanzen SiF<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> standen als Gase zur Verfügung; ND<sub>3</sub> wurde aus Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>O<sup>11</sup> dargestellt, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> durch Entwässern von Hydrazinhydrat erhalten<sup>12</sup>.

$\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  schied sich aus einem im Quarzrohr bei 300—350° hergestellten SiF<sub>4</sub>—NH<sub>3</sub>-Gemisch im kälteren Rohrteil als grobkristallines Pulver ab, das durch Vakuumsublimation gereinigt wurde.

$\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ND}_3$  erhielten wir durch Kondensation eines geringen SiF<sub>4</sub>-Überschusses bei -198° auf ND<sub>3</sub>, langsames Auftauen des eingeschmolzenen Gemisches auf 20° und Abpumpen des SiF<sub>4</sub> als farbloses Pulver, das mit Luftfeuchtigkeit schnellen H—D-Austausch eingeht (s. a. das IR-Spektrum). Im Gegensatz zum NH<sub>3</sub>-Addukt verliert es bei mehrfacher Vakuumsublimation ND<sub>3</sub> und nähert sich der Zusammensetzung SiF<sub>4</sub> · 1,5 ND<sub>3</sub>.

$\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$  entstand als kristalliner Niederschlag beim Einleiten von SiF<sub>4</sub> in eine Suspension von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in Petroläther und war nach Trocknen im Vak. analysenrein. Analog stellten wir

$\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NH}_2$  dar, das durch Vakuumsublimation gereinigt wurde.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen, Paraffinöl- und Hostaflonverreibungen mit einem Perkin-Elmer-221-Gerät im Gitter-NaCl und CsBr-Bereich sowie einem Beckman IR 11 im Bereich von 800—33  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Ramanspektren der in Kegelrohre eingefüllten Substanzen registrierte ein Cary 81.

<sup>10</sup> T. Shimanouchi und I. Nakagawa, Inorg. Chem. **3**, 1805 (1964).

<sup>11</sup> G. Brauer, Handb. präpar. anorg. Chemie, Stuttgart 1960, S. 136.

<sup>12</sup> H. Bock, Z. anorg. allgem. Chem. **293**, 264 (1957).



Herrn Professor *J. Goubeau*, Stuttgart, danken wir für die Erlaubnis zur Benutzung von IR 11 und Cary 81, dem Recheninstitut der TH Stuttgart für die Bereitstellung von Rechenzeit an der ER 56. Weiterhin gilt unser Dank der Kalichemie, Hannover, für die Überlassung der  $\text{SiF}_4$ -Druckflasche sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium an *H. B.*

Zu besonderem Dank sind wir Herrn Professor *H. Kriegsmann*, Berlin, für Aufnahme und Interpretation des  $^{19}\text{F}$ -Breitband-*KMR*-Spektrums verpflichtet.