

Darstellung von Fluorjodsilanen (über Halogenaustauschreaktionen) und ihre spektroskopische Charakterisierung. Spektren von SiBrCl_2F und SiBr_2ClF

Von

F. Höfler* und H. D. Pletka

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule,
Graz, Österreich

(Eingegangen am 2. Juni 1972)

*Synthesis of Fluoroiodosilanes by Halogen Exchange Reactions
and Their Spectroscopic Characterization. Spectra of SiBrCl_2F
and SiBr_2ClF*

Br/I-exchange reactions between some bromofluorosilanes and HSiI_3 lead to the hitherto unknown fluoroiodosilanes SiFCl_2I , SiFClI_2 , SiFBr_2I , SiFBrI_2 , and SiF_2BrI as well as SiFI_3 and SiF_2I_2 . The ^{19}F -NMR data and vibrational spectra (including assignments) of these compounds and of SiFCl_2Br and SiFClBr_2 are reported and discussed.

Durch Br/J-Austauschreaktionen entstehen aus den entsprechenden Bromfluorosilanen und HSiJ_3 die bisher unbekanntten Fluorjodsilane SiFCl_2J , SiFClJ_2 , SiFBr_2J , SiFBrJ_2 und SiF_2BrJ sowie auch SiFJ_3 und SiF_2J_2 . Die ^{19}F -NMR-Parameter und die zugeordneten Schwingungsspektren dieser Verbindungen sowie von SiFCl_2Br und SiFClBr_2 werden angegeben und diskutiert.

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsverfahren für Fluorjodsilane $\text{SiF}_n\text{J}_{4-n}$ — a) Erhitzen von SiF_4 und SiJ_4 auf 700°C ¹, b) Umsetzung von AlJ_3 mit SiF_4 oder Na_2SiF_6 bei 300°C ² oder c) Reaktion von SiF_2 mit J_2 bei 1250°C ³ — sind mit einigem experimentellem Aufwand verbunden, so daß auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wenig untersucht sind. Wir fanden kürzlich, daß Trihalogensilane HSiX_3 schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ($25\text{—}100^\circ$) zu Halogenaustauschreaktionen untereinander und mit Tetrahalogensilanen neigen, wobei sich statistische Gleichgewichte einstellen⁴. Es werden dadurch bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner Mischhalogenide besser zugänglich, die nach den bisher ver-

* Herrn Prof. Dr. Harald Schäfer zum 60. Geburtstag gewidmet.

wendeten Halogenierungsmethoden relativ schwierig zu erhalten waren. So gelang uns nach Gl. (1) die Synthese des Multihalogensilans SiFClBrJ^5 :



Wir berichten nun über weitere Umsetzungen mit HSiJ_3 , die zu den einfachen Fluorjodsilanen SiF_2J_2 und SiFJ_3 und neuen Mischhalogeniden $\text{SiF}_n\text{X}_m\text{J}_{4-n-m}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit insgesamt drei verschiedenen Halogenatomen führen. Die Verbindungen werden durch ihre Infrarot-, Raman- und ^{19}F -Kernresonanzspektren charakterisiert. Die Kernresonanzparameter von SiFClJ_2 sowie der Ausgangsprodukte SiFCl_2Br und SiFClBr_2 sind auch bereits bei der Beschreibung von SiFClBrJ^5 zu Vergleichszwecken mitgeteilt worden.

Halogenaustausch- und Dismutationsreaktionen

Umverteilungsreaktionen verschiedener Substituenten an einem oder auch mehreren Zentralatomen oder Atomgruppen waren in letzter Zeit sehr häufig Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen. Meist bediente man sich dabei der NMR-Spektroskopie, da sie neben dem Nachweis von Umlagerungsprodukten auch quantitative kinetische Aussagen gestattet. Aber auch die Raman-Spektroskopie hat mehrfach Anwendung gefunden, speziell bei Halogenverbindungen, die günstige Streukoeffizienten besitzen. Substituentenaustauschvorgänge am Siliciumatom sind von *Moedrítzer* in mehreren Arbeiten untersucht worden^{6, 7, 8}. Der Austausch Br/J , der bei den nachfolgend beschriebenen Äquilibrierungen eine dominierende Rolle spielt, wurde jedoch nur am Beispiel der CH_3Si -Gruppe behandelt, *Ebsworth* führte Messungen an der H_2Si -Gruppe aus⁹.

Vor Beginn unserer Umsetzungen war die thermische Beständigkeit der einzelnen Komponenten zu erproben. Frühere Versuche hatten gezeigt, daß die SiH -Gruppe in HSiJ_3 und gemischten Trihalogensilanen zumindest bis 150° stabil ist, der Wasserstoff also nicht in die Austauschgleichgewichte einbezogen werden muß. Die verwendeten Tetrahalogensilane, SiFBr_3 , SiFClBr_2 , SiFCl_2Br und SiF_2Br_2 erwiesen sich beim Erhitzen auf 100° über mehrere Tage hinweg als stabil. SiFBr_3 als die am wenigsten beständige Ausgangssubstanz dismutierte hingegen bei 24stündigem Erhitzen auf 150° bereits zu 80% zu SiBr_4 und SiF_2Br_2 , letzteres in etwa gleichem Ausmaß zu SiFBr_3 und SiF_3Br .

Zur Durchführung der Austauschreaktionen wurden Mischungen von HSiJ_3 ^{4, 10} mit einem der genannten Fluorbromsilane^{11, 12} in verschiedenen Molverhältnissen in NMR-Röhrchen eingeschmolzen und die Bildung der Mischhalogenide in Abhängigkeit von der Temperatur (25 bis 100°) sowohl im ^1H - als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum verfolgt. Die Ein-

stellung der Gleichgewichte erforderte bei 100° eine Zeit von 5 bis 50 Stunden. Wir erhielten dabei folgende Fluorjodsilane:

- a) Aus SiFBr_3 : SiFBr_2J , SiFBrJ_2 , SiFJ_3 .
- b) Aus SiFClBr_2 : SiFClBrJ , SiFClJ_2 , SiFBr_2J (und geringe Mengen von SiFBrJ_2 und SiFJ_3).
- c) Aus SiFCl_2Br : SiFCl_2J , SiFClBrJ (und geringe Mengen von SiFClJ_2).
- d) Aus SiF_2Br_2 : SiF_2BrJ , SiF_2J_2 .

An gemischten Trihalogensilanen entstand jeweils die Verbindungsreihe $\text{HSiBr}_n\text{J}_{3-n}$ ($n = 0 - 3$)⁴, bei b) und c) auch kleine Mengen von HSiClJ_2 ⁴, da der Austausch Cl/J kinetisch benachteiligt ist. In der Reaktivität der Fluorbromsilane ergab sich eine Abstufung, die aus der induktiven Beeinflussung der Si—Br-Bindung durch die benachbarten elektronegativeren Substituenten (F, Cl) zu erwarten war:

SiFBr_3 reagierte als einzige Verbindung bereits bei Raumtemperatur mit HSiJ_3 . Die Gleichgewichtseinstellung dauerte 9 Tage, sie erfolgte bei 60° in 45 Stunden. Bei SiFClBr_2 und SiFCl_2Br verläuft die Äquilibrierung bei 60° schon merklich langsamer, bei 100° war eine Erhitzungsdauer von 10—15 Stdn. notwendig, im Falle von SiF_2Br_2 war das Gleichgewicht infolge der noch ausgeprägteren induktiven Verstärkung der SiBr-Bindungen erst nach 50 Stdn. bei 100° erreicht.

Auf diese Weise konnten wir von den zwölf möglichen Mischhalogeniden des Typs SiX_2YZ fünf Vertreter erhalten und ihre spektroskopischen Eigenschaften erfassen. Die Verbindungen sind sehr hydrolysenempfindlich und färben sich bei längerem Lichtzutritt durch Jodausscheidung rosa. Thermische Dismutationen waren bis zur angewandten Maximaltemperatur von 100° nicht zu erkennen. SiFCl_2Br und SiFClBr_2 waren bereits von *Anderson*¹¹ dargestellt worden, SiCl_2BrJ , SiClBr_2J und SiClBrJ_2 wurden in Gemischen an Hand ihrer stärksten Ramanlinien nachgewiesen^{13, 14}. Somit liegen nur noch über die Verbindungen SiF_2ClBr und SiF_2ClJ keinerlei Informationen vor.

Neben HSiJ_3 wurden auch andere Jodüberträger versucht. So reagierte Jodsilan, H_3SiJ , ebenfalls mit SiFClBr_2 zu SiFClBrJ , SiFClJ_2 und H_3SiBr , allerdings war die Austauschgeschwindigkeit Br/J bei 100° um mehr als eine Größenordnung geringer. SiJ_4 zeigte beim Erhitzen mit SiFBr_3 oder SiFClBr_2 eine noch weitaus geringere Austauschfähigkeit, katalysierte jedoch die thermische Dismutation der Fluorbromsilane.

¹⁹F-NMR-Spektren

Die ¹⁹F-NMR-Spektren der untersuchten Fluorhalogensilane bestehen aus Singulets, die von ²⁹Si-Satelliten flankiert sind. Tab. 1 gibt eine übersichtliche Darstellung der gemessenen chemischen Verschiebun-

gen δ (obere Zahlenwerte) und Kopplungskonstanten J ($^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$) (untere Zahlenwerte); es sind jeweils Mittelwerte aus 2—5 Messungen angeführt.

Die Daten der Verbindungen SiFCl_3 ¹⁵, SiFBr_3 ¹⁵, SiF_2Br_2 ¹⁵ und SiF_2J_2 ³ waren bereits bekannt, sie stimmen mit den von uns gefundenen gut überein. Mit zunehmender Substitution durch elektronegativeren Halogenatome nimmt die chemische Verschiebung δ des Fluorresonanzsignals bezogen auf CFCl_3 zu, während die Kopplungskonstante J ($^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$) abnimmt. Die aus Tab. 1 hervorgehenden Abstufungen sind regelmäßig, man kann jedoch den einzelnen Halogenen nicht einfache additive Inkremente zuordnen, aus denen sich die δ - oder J -Werte einer größeren Anzahl substituierter Fluorsilane der allgemeinen Formel SiFXYZ zusammensetzen ließen:

$$\delta(^{19}\text{F}) \neq \bar{\chi}_X + \bar{\chi}_Y + \bar{\chi}_Z$$

$$J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F}) \neq \bar{\beta}_X + \bar{\beta}_Y + \bar{\beta}_Z$$

Hingegen lassen sich die gefundenen Meßwerte in die von *Malinowski*¹⁶ eingeführten „paarweisen“ Additivitätsbeziehungen einordnen:

$$\delta(^{19}\text{F}) = \chi_{XY} + \chi_{XZ} + \chi_{YZ}$$

$$J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F}) = \beta_{XY} + \beta_{XZ} + \beta_{YZ}$$

Tabelle 1. ^{19}F -NMR-Daten von Fluorhalogensilanen
Oberer Zahlenwert: chem. Verschiebung δ [ppm] (gegen CFCl_3)
Unterer Zahlenwert: Kopplungskonstante J ($^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$) [Hz]

				SiFBr_3^a							
				76,5							
				365							
		SiFClBr_2		81,5		SiFBr_2J		71,0			
		351		391							
		SiFCl_2Br		SiFClBrJ		SiFBrJ_2					
		87,0		74,5		67,8					
		332		380		409					
SiFCl_3^b		SiFCl_2J		SiFClJ_2		SiFJ_3					
93,4		78,7		70,0		67,0					
313		360		401		423					
				$\text{SiF}_2\text{Br}_2^c$		SiF_2BrJ		SiF_2J_2^d			
				94,2		83,4		75,0			
				318		352		374			

^a Lit.¹⁵: 77,33, 368,7; ^b Lit.¹⁵: 92,96, 311,5; ^c Lit.¹⁵: 95,29, 318,8;
^d Lit.³: 73,5, 375.

Es wird hierbei nach Art einer quadratischen Näherung für jedes Paar von Substituenten ein Inkrementwert β bzw. χ aufgesucht, der vom dritten Substituenten unabhängig ist. Eine theoretische Interpretation solcher Additivitätsregeln stammt ebenfalls von *Malinowski*¹⁷.

Das in Tab. 2 zusammengefaßte, gegenüber einer früheren Aufstellung von *Johannesen*¹³ wesentlich erweiterte Zahlenmaterial gestattet eine Wiedergabe der Meßdaten mit einer Maximalabweichung von 0,4% bei δ und 1,3% bei J .

In Verbindung mit den von *Johannesen*¹³ ermittelten Inkrementen anderer Substituentenpaare lassen sich die NMR-Parameter zahlreicher verschieden substituierter Fluorsilane voraussagen, z. B. auch jene für die noch nicht dargestellten Verbindungen SiF_2ClBr und SiF_2ClJ :

$$\begin{aligned}\text{SiF}_2\text{ClBr}: \delta &= 103,0 \text{ ppm}, J = 300 \text{ Hz} \\ \text{SiF}_2\text{ClJ}: \delta &= 90,9 \text{ ppm}, J = 330 \text{ Hz}\end{aligned}$$

Tabelle 2. Paarweise Inkremente χ und β für δ (^{19}F) und J ($^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$) in SiFXYZ

Atomkombination	χ	β	Atomkombination	χ	β
F F	54,7	56,3*	F Br	34,9	100,9
Cl Cl	31,2	104,3	F J	26,9	115,8
Br Br	25,5	121,7	Cl Br	28,0	114,7
J J	22,3	141,1	Cl J	23,9	130,0
F Cl	40,1	84,7**	Br J	22,7	134,8

* Aus SiF_4 ¹⁵; ** Aus SiF_2Cl_2 ¹⁵.

Schwingungsspektren

Die einfachen Monofluorhalogensilane der Punktgruppe C_{3v} sind in letzter Zeit von mehreren Autoren spektroskopiert worden (SiFCl_3 ^{18, 19, 20}, SiFBr_3 ^{18, 21}, SiFJ_3 ¹⁸). Die Spektren sind in Tab. 3 nochmals angeführt,

Tabelle 3. Schwingungsspektren der Monofluorhalogensilane SiFX_3 ($X = \text{Cl, Br, J}$) [cm^{-1}]

SiFCl_3 (fl.) ¹⁸	SiFBr_3	SiFJ_3 ¹⁸	Zuordnung
944 Ra vw	913 IR vs, Ra vw	893 IR s	ν SiF (a_1)
625 Ra vw	514 IR vs, Ra w	424 IR vs, Ra w	$\nu_{as}\text{SiX}_3$ (e)
463 Ra vs, p	320 IR m, Ra vs, p	242 IR s, Ra s, p	$\nu_s\text{SiX}_3$ (a_1)
276 Ra w	230 Ra m	194 IR m, Ra w	δ FSiX (e)
234 Ra w, p	167 Ra s, p	115 IR vw, Ra vs, p	$\delta_s\text{SiX}_3$ (a_1)
164 Ra s	109 Ra s	71 IR vw, Ra vs	$\delta_{as}\text{SiX}_3$ (e)

um die über die Mischhalogenide der Tab. 4 verlaufenden spektralen Übergänge zu verdeutlichen. Die Verbindungen SiFX_2Y besitzen nur

Tabelle 4. Schwingungsspektren von SiFX_2Y -Molekülen [cm^{-1}]

SiFCl_2Br (IR g., Ra fl.)	Zuordnung
935 IR vs, 928 Ra vw	νSiF (a')
580 IR s, 577 Ra w	$\nu_s \text{SiCl}_2$, νSiBr (a')
628 IR s, 625 Ra vw	$\nu_{as} \text{SiCl}_2$ (a'')
405 IR w, 406 Ra vs, p	νSiBr , $\nu_s \text{SiCl}_2$ (a')
245 Ra m, p	δFSiBr (a')
275 Ra w	$\delta_{as} \text{FSiCl}$ (a'')
218 Ra m, p	$\delta_s \text{FSiCl}$, δClSiCl (a')
152 Ra s, p	$\delta_s \text{ClSiBr}$, δClSiCl (a')
143 Ra s	$\delta_{as} \text{ClSiBr}$ (a'')
SiFCIBr_2	Zuordnung
920 IR vs, Ra vw	νSiF (a')
603 IR vs, 598 Ra w	νSiCl (a')
529 IR s, 522 Ra vw	$\nu_{as} \text{SiBr}_2$ (a'')
362 Ra vs, p	$\nu_s \text{SiBr}_2$ (a')
247 Ra m, p	δFSiCl , $\delta_s \text{FSiBr}$ (a')
232 Ra w	$\delta_{as} \text{FSiBr}$ (a'')
194 Ra s, p	$\delta_s \text{ClSiBr}$, $\delta_s \text{FSiBr}$ (a')
116 Ra s	δBrSiBr , $\delta_s \text{ClSiBr}$ (a')
139 Ra m	$\delta_{as} \text{ClSiBr}$ (a'')
SiFCl_2J	Zuordnung
923 IR s	νSiF (a')
554 IR m	$\nu_s \text{SiCl}_2$ (a')
621 IR s	$\nu_{as} \text{SiCl}_2$ (a'')
371 IR m, 373 Ra vs, p	νSiJ , $\delta_s \text{FSiCl}$ (a')
218 Ra m, p	δFSiJ , νSiJ , δClSiCl (a')
272 IR m	$\delta_{as} \text{FSiCl}$ (a'')
207 Ra s, p	$\delta_s \text{FSiCl}$, δClSiCl (a')
142 ber.	$\delta_s \text{ClSiJ}$, δClSiCl (a')
120 ber.	$\delta_{as} \text{ClSiJ}$ (a'')
SiFCIJ_2	Zuordnung
902 IR s	νSiF (a')
574 IR m	νSiCl (a')
439 IR m	$\nu_{as} \text{SiJ}_2$ (a'')
317 Ra vs, p	$\nu_s \text{SiJ}_2$, δFSiCl (a')
216 Ra m, p	$\delta_s \text{FSiJ}$, $\nu_s \text{SiJ}_2$, δFSiCl (a')
226 ber.	$\delta_{as} \text{FSiJ}$ (a'')
166 Ra s, p	$\delta_s \text{ClSiJ}$, $\delta_s \text{FSiJ}$ (a')
85 Ra s	δJSiJ (a')
101 ber.	$\delta_{as} \text{ClSiJ}$ (a'')

Tabelle 4 (Fortsetzung)

SiFBr ₂ J	Zuordnung
907 IR vs. Ra vw	ν SiF (a')
471 IR s, 469 Ra vw	ν_s SiBr ₂ , ν SiJ (a')
503 IR s	ν_{as} SiBr ₂ (a'')
291 IR vw, 294 Ra vs, p	ν SiJ, ν_s SiBr ₂ , δ_s FSiBr (a')
208 Ra m	δ FSiJ, ν SiJ, δ_s FSiBr (a')
237 ber.	δ_{as} FSiBr (a'')
152 Ra*, 148 ber.	δ_s FSiBr, δ BrSiBr (a')
102 Ra s	δ BrSiBr, δ_s BrSiJ (a')
83 Ra, sh	δ_{as} BrSiJ (a'')
SiFBrJ ₂	Zuordnung
900 IR vs, Ra vw	ν SiF (a')
484 IR m, 469 Ra w	ν SiBr, ν_s SiJ ₂ (a')
430 IR m	ν_{as} SiJ ₂ (a'')
269 IR w, 271 Ra vs, p	ν_s SiJ ₂ , ν SiBr, δ FSiBr (a')
203 Ra w	δ FSiBr, δ_s FSiJ (a')
223 ber.	δ_{as} FSiJ (a'')
137 Ra*, 131 ber.	δ_s FSiJ, δ_s BrSiJ (a')
80 Ra*, 80 ber.	δ JSiJ, δ_s BrSiJ (a')
78 ber.	δ_{as} BrSiJ (a'')

* Im Gemisch teilweise durch andere Schwingungen überdeckt.

eine Symmetrieebene (Punktgruppe C_s), es liegen keine entarteten Schwingungen mehr vor. Man hat 9 IR- und Raman-aktive Banden (davon 6 polarisierte Ramanlinien der Rasse a') zu erwarten, die eine typische Intensitätsabfolge aufweisen. Die drei höher gelegenen Valenzschwingungen kann man günstiger aus dem IR-Spektrum entnehmen, die tiefste Valenzschwingung, die bei den Jodverbindungen bereits mit Deformationsschwingungen gekoppelt ist, läßt sich wegen ihrer sehr hohen Raman-Intensität zum Nachweis des betreffenden Mischhalogenids in einem Gemisch heranziehen (in Tab. 4 fett gedruckt). Die Zuordnungen sind bei den Valenzschwingungen meist leicht zu treffen. ν SiF ist in allen Verbindungen ungekoppelt; in Übereinstimmung mit den Befunden von *Goubeau*¹⁸ sinkt ihr Frequenzwert bzw. die Si—F-Valenzkraftkonstante, wenn die Elektronegativitätssumme der drei anderen Halogenatome abnimmt: f (SiF) beträgt in SiF₄ 6,44, in SiFJ₃ 5,35 m dyn/Å. Um die bestehenden Kopplungsbeziehungen in der symmetrischen Rasse a' zu erhellen, wurden Normalkoordinatenanalysen unter Beibehaltung der Tetraederwinkel durchgeführt. Die Valenz-, Deformations- und Wechselwirkungskraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftfeldes, ihre Abstufungen und die bewährten

Mittelungsverfahren wurden aus einer früheren Arbeit übernommen²², die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Frequenzen war wie im Falle von SiFClBrJ^5 zufriedenstellend (Abweichungen meist

Tabelle 5. Schwingungsspektren der Dihalogenfluorsilane
 SiF_2Br_2 , SiF_2BrJ und SiF_2J_2 [cm^{-1}]

SiF_2Br_2	Zuordnung
970 IR s, Ra vw	$\nu_{\text{as}}\text{SiF}_2$ (b_1)
892 IR s, Ra vw	$\nu_{\text{s}}\text{SiF}_2$ (a_1)
547 IR s*, Ra vvw	$\nu_{\text{as}}\text{SiBr}_2$ (b_2)
417 IR m, Ra vs, p	δSiF_2 , $\nu_{\text{s}}\text{SiBr}_2$ (a_1)
274 IR w, Ra vs, p	$\nu_{\text{s}}\text{SiBr}_2$, δSiF_2 (a_1)
259 IR w, Ra m	δFSiBr (b_1)
242 Ra w	δFSiBr (b_2)
190 Ra w	τ (a_2)
122 Ra s, p	δSiBr_2 , δSiF_2 (a_1)
SiF_2BrJ	Zuordnung
961 IR s, 964 Ra vw	$\nu_{\text{as}}\text{SiF}_2$ (a'')
881 IR s, 889 Ra vw	$\nu_{\text{s}}\text{SiF}_2$ (a')
512 IR s	νSiBr , νSiJ (a')
395 Ra vs, p	δFSiF , νSiJ (a')
270 IR w, 264 Ra s, p	$\delta_{\text{s}}\text{FSiBr}$, δFSiF , νSiBr (a')
255 Ra sh	$\delta_{\text{as}}\text{FSiBr}$, $\delta_{\text{as}}\text{FSiJ}$ (a'')
209 Ra w	$\delta_{\text{s}}\text{FSiJ}$, νSiJ (a')
171 Ra w	$\delta_{\text{as}}\text{FSiJ}$, $\delta_{\text{as}}\text{FSiBr}$ (a'')
106 ber.	δBrSiJ (a')
SiF_2J_2	Zuordnung
955 IR s	$\nu_{\text{as}}\text{SiF}_2$ (b_1)
872 IR s	$\nu_{\text{s}}\text{SiF}_2$ (a_1)
473 IR s, 465 Ra vw	$\nu_{\text{as}}\text{SiJ}_2$ (b_2)
374 IR w, 378 Ra m	δSiF_2 , $\nu_{\text{s}}\text{SiJ}_2$ (a_1)
229 Ra vs	$\nu_{\text{s}}\text{SiJ}_2$, δSiJ_2 (a_1)
229 Ra, 234 ber.	δFSiJ (b_1)
214 ber.	δFSiJ (b_2)
159 ber.	τ (a_2)
87 ber.	δSiJ_2 , δSiF_2 (a_1)

* Gas: 556 cm^{-1} .

< 5%). An einigen Stellen der Tab. 4 wurden daher berechnete Frequenzwerte eingesetzt, wenn die erwarteten tiefliegenden Banden infolge ihrer geringen Ramanintensität oder wegen Überlagerungen durch Fremdbanden in den Gemischen nicht beobachtet werden konnten. Bei den

Zuordnungen gekoppelter Schwingungen in Tab. 4 sind die jeweils beteiligten Schwingungsformen in der Reihenfolge abnehmender Potentialenergie-Anteile aufgeführt. Zwischen den drei Schwingungen der Rasse a'' treten keine Kopplungen auf.

In der Reihe der Difluordihalogenasilane sind SiF_2Cl_2 ¹⁹, SiF_2Br_2 ²¹ und SiF_2J_2 ³ bereits vermessen worden. Unser Spektrum des SiF_2Br_2 stimmt mit den Literaturangaben innerhalb der Meßgenauigkeit überein (Tab. 5). Einer Normalkoordinatenanalyse zufolge koppeln $\nu_3\text{SiBr}_2$ und δSiF_2 in der Rasse a_1 sehr stark miteinander, die beiden starken Ramanlinien bei 417 und 274 cm^{-1} sind durch nahezu gleiche Energieanteile dieser Koordinaten gekennzeichnet. In SiF_2Br_2 werden die Kopplungsverhältnisse weiter kompliziert, da SiBr- und SiJ-Valenz- und FSiF- sowie FSiBr-Deformationskoordinaten in Wechselwirkung treten. In SiF_2J_2 ist eine Kopplung von $\nu_3\text{SiJ}_2$ und δSiF_2 zwar noch vorhanden, aber schwächer ausgeprägt. Die SiBr- und SiJ-Valenzkraftkonstanten sind in diesen Verbindungen um etwa 10% höher als in SiBr_4 bzw. SiJ_4 ²². Das von *Margrave*³ ohne Zuordnung tabellierte IR-Spektrum von SiF_2J_2 (968 s, 890 s, 883 s, 494 s, 453 m, 384 m, 225 s [cm^{-1}]) weist im untersuchten Bereich eine zu große Anzahl von Absorptionsbanden auf; so kann zwischen 450 und 500 cm^{-1} nur eine Grundschwingung ($\nu_{\text{as}}\text{SiJ}_2$) auftreten. 968 cm^{-1} ist unseres Erachtens für $\nu_{\text{as}}\text{SiF}_2$ zu hoch, da diese Schwingung in SiF_2Br_2 bei 970 cm^{-1} liegt.

Die vorstehenden Untersuchungen sollten die Anwendbarkeit von Halogenaustauschreaktionen mit HSiJ_3 für die Präparation von Fluorjodsilanen aufzeigen. Durch fraktionierende Destillation bei Temperaturen $< 80^\circ$ können die einzelnen Verbindungen isoliert werden; weitere präparative Untersuchungen sind im Gange. HSiJ_3 reagiert aber auch mit kovalenten Bromiden und Chloriden anderer Elemente unter Bildung neuer Mischhalogenide, über die gesondert berichtet werden soll.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-JNM-C60H-Spektrometer, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 221-Gerät im NaCl- und CsBr-Bereich, die Raman-Spektren mit einem Spex-Ramalog (He/Ne-Laser-Anregung) aufgenommen. Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. *E. Hengge* für stete Förderung, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für apparative Unterstützung.

Literatur

- ¹ *H. H. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2091 (1950).
- ² *M. Schmeisser* und *H. Jenkner*, Z. Naturforsch. **7 b**, 191 (1952).
- ³ *J. L. Margrave*, *K. G. Sharp* und *P. W. Wilson*, J. inorg. nucl. Chem. **32**, 1813 (1970).
- ⁴ *E. Hengge* und *F. Höfler*, Z. Naturforsch. **26 a**, 768 (1971).
- ⁵ *F. Höfler* und *W. Veigl*, Angew. Chem. **83**, 977 (1971).

- ⁶ K. Moedritzer und J. R. van Wazer, Z. anorg. allgem. Chem. **345**, 35 (1966).
- ⁷ K. Moedritzer und J. R. van Wazer, Inorg. Chem. **5**, 547 (1966).
- ⁸ K. Moedritzer, Adv. Organomet. Chem. **6**, 171 (1968).
- ⁹ E. A. V. Ebsworth, A. G. Lee und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 2294.
- ¹⁰ O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3738 (1908).
- ¹¹ W. C. Schumb und H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 651 (1937).
- ¹² W. C. Schumb und H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 994 (1936).
- ¹³ M. B. Delhaye-Buisset, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **244**, 770 (1957).
- ¹⁴ C. Cerf und M. B. Delhaye, Bull. Soc. Chim. Fr. **1964**, 2818.
- ¹⁵ R. B. Johannesen, F. E. Brinckman und T. D. Coyle, J. physic. Chem. **72**, 660 (1968).
- ¹⁶ E. R. Malinowski und T. Vladimiroff, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3575 (1964).
- ¹⁷ T. Vladimiroff und E. R. Malinowski, J. Chem. Phys. **46**, 1830 (1967).
- ¹⁸ J. Goubeau, F. Haenschke und A. Ruoff, Z. anorg. allgem. Chem. **366**, 113 (1969).
- ¹⁹ M. L. Delé-Dubois und F. Wallart, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **272 B**, 1059 (1971).
- ²⁰ K. Hamada, G. A. Ozin und E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **49**, 477 (1971).
- ²¹ M. L. Dubois, M. B. Delhaye und F. Wallart, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **269 B**, 260 (1969).
- ²² F. Höfler, Z. Naturforsch. **26 a**, 547 (1971).