

# Kraftkonstanten der Siliciumtetrahalogenide und Schwingungsberechnungen an Chlorbromsilanen $\text{SiCl}_n\text{Br}_{4-n}$

FRIEDRICH HÖFLER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Z. Naturforsch. **26 a**, 547—550 [1971]; eingegangen am 5. Dezember 1970)

Ausgehend von den nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Kraftfeldern von  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SiCl}_4$  werden für  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiJ}_4$  Kraftkonstantensätze angegeben. Zur Berechnung der Grundschwingungen von  $\text{SiCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  und  $\text{SiClBr}_3$  eignen sich Kraftkonstanten, die direkt oder nach geeigneter Mittelung bzw. Abstufung von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  übertragen werden. Eine Neuaufnahme des Raman-Spektrums von  $\text{SiClBr}_3$  ergibt, daß  $\nu_6$  in Übereinstimmung mit der Berechnung bei  $161 \text{ cm}^{-1}$  liegt.

## 1. Die Siliciumtetrahalogenide

Für Normalkoordinatenanalysen von Di- und Trihalogensiliciumverbindungen sind die Potentiale der Tetrahalogenide  $\text{SiX}_4$  von besonderem Interesse. Nach den Auswahlregeln der Punktgruppe  $T_d$  besitzen diese Moleküle in der totalsymmetrischen Rasse  $a_1$  nur eine Valenzschwingung ( $\nu_1$ ), in der Rasse  $e$  nur eine Deformationsschwingung ( $\nu_2$ ). Die zugehörigen Symmetriekraftkonstanten lassen sich somit eindeutig berechnen. Sie bestehen aus Linearkombinationen der zu den inneren Koordinaten  $r$  (Änderung des Abstandes  $\text{SiX}$ ,  $r_0$ ) und  $\alpha$  (Auslenkung des Winkels  $\text{XSiX}$ ) gehörenden Kraft- und Wechselwirkungskonstanten:

$$\begin{aligned} F_{11}(a_1) &= f_r + 3 f_{rr}, \\ F_{22}(e) &= r_0^2(f_a - 2 f_{aa} + f_{aa'}) \end{aligned}$$

Die Rasse  $f_2$  enthält hingegen eine Valenz- ( $\nu_3$ ) und eine Deformationsschwingung ( $\nu_4$ ), so daß zur Festlegung ihrer drei Symmetriekraftkonstanten

$$\begin{aligned} F_{33}(f_2) &= f_r - f_{rr}, \\ F_{34}(f_2) &= \sqrt{2} r_0(f_{ra} - f_{ra'}) \quad (a': \text{zu } \alpha \text{ oder } r \\ \text{und} \quad F_{44}(f_2) &= r_0^2(f_a - f_{aa'}) \quad \text{gegenüberliegender Winkel}) \end{aligned}$$

eine Zusatzinformation erforderlich ist.

In der neueren Literatur sind zusätzliche Meßdaten für  $\text{SiF}_4$  aus Frequenzverschiebungen durch Isotopensubstitution des Siliciumatoms<sup>1</sup> und für  $\text{SiCl}_4$  aus Bestimmungen der Coriolis-Kopplungskonstanten<sup>2</sup> zu relativ engen Eingrenzungen der Kraftkonstanten herangezogen worden. Als Beispiel

für die Anwendung der Matrix-Isolationstechnik ist die durch die Cl-Isotopen verursachte Aufspaltung der  $\nu_3$  des  $\text{SiCl}_4$  mitgeteilt worden<sup>3</sup>. Wir verwenden die gemessenen Frequenzunterschiede von  $[\nu_3(f_2)$  des  $\text{Si}^{35}\text{Cl}_4 \approx \nu_4(e)$  des  $\text{Si}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ ] und  $[\nu_1(a_1)$  des  $\text{Si}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ ] bzw.  $[\nu_4(e)$  des  $\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3 \approx \nu_8(b_2)$  des  $\text{Si}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$ ] zur Eingrenzung von  $F_{34}$  des  $\text{SiCl}_4$  ( $0,356 \pm 0,050 \text{ mdyn/rad}$ ) und berechnen so Kraftkonstanten, die den aus Coriolis-Daten ermittelten sehr nahe kommen (Tab. 1 a und b).

Stehen wie im Falle von  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiJ}_4$  keine weiteren experimentellen Daten zur Verfügung, so müssen Zusatzannahmen getroffen werden, deren Brauchbarkeit an einer Reihe gut bekannter Verbindungen überprüft sein muß. So wird nach BECHER<sup>4</sup> in einem Schwingungssystem, das eine Valenz- und eine Deformationsschwingung enthält, jener Punkt der Lösebereichskurve der Kraftkonstanten ausgewählt, bei welchem der Energieanteil  $V_\nu$  der Valenzkraftkonstanten  $F_{\nu\nu}$  an der Valenzschwingung  $\nu$  gleich der gesamten potentiellen Energie dieser Schwingung ist [ $V_\nu(F_{\nu\nu}) = 1,00$ ]. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die Rasse  $f_2$  [ $V_3(F_{33}) = 1,00$ ] liefert Kraftkonstantenwerte für  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SiCl}_4$ , die mit den durch zusätzliche Meßdaten fixierten gut übereinstimmen (Tab. 1 c). Man ist daher zu dem Schluß berechtigt, daß das Potentialenergieverteilungsprinzip auch für  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiJ}_4$  vernünftige Lösungen liefern wird.

Dieses Auswahlverfahren kann in günstiger Weise modifiziert werden, wenn man noch Ab-

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. HÖFLER, Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Graz, Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz/Österreich.

<sup>1</sup> D. C. KEAN, Spectrochim. Acta **22**, 269 [1966].

<sup>2</sup> H. BÜRGER u. A. RUOFF, Spectrochim. Acta **24 A**, 1863 [1968].

<sup>3</sup> S. T. KING, J. Chem. Phys. **49**, 1321 [1968].

<sup>4</sup> H. J. BECHER u. K. BALLEIN, Z. Phys. Chem. N.F. **54**, 302 [1967].



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.

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.

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.

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.

hängigkeiten zwischen einzelnen Kraftkonstanten in die Betrachtung mit einbezieht<sup>5</sup>. Ausgehend von Lösung c) [= d)] des  $\text{SiCl}_4$  sollen die Verhältnisse  $f_{rr}/f_r$  und  $F_{34}/\sqrt{F_{33}F_{44}}$  beim Übergang zu  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiJ}_4$  konstant bleiben. Der Potentialenergieanteil von  $F_{33}$  an der Valenzschwingung  $\nu_3$  ändert sich dann nur wenig [ $V_3(F_{33}) = 0,96$  bei  $\text{SiBr}_4$ , 0,93 bei  $\text{SiJ}_4$ ]; die Abstufungen von  $f_{rr}$  und  $F_{34}$  werden weitgehend regelmäßig. Damit sind in den Sätzen d) Kraftkonstanten für  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiJ}_4$  gefunden worden, die sich auf sinnvolle Auswahlkriterien stützen.

Die nach den verschiedenen Verfahren errechneten Kraftfelder der Siliciumtetrahalogenide sind in Tab. 1 aufgeführt. Einige ältere Berechnungsergebnisse<sup>6</sup> wurden weggelassen.

Bei den Angaben unter a), b) und d) handelt es sich um Mittelwerte bzw. „beste Werte“. Literaturdaten von Winkelkraftkonstanten sind auf die hier verwendeten Einheiten  $\text{mdyn}/\text{rad}$  und  $\text{mdyn}\cdot\text{\AA}/\text{rad}^2$  umgerechnet. Bei der Aufstellung der G-Matrix sind alle Winkel als Tetraederwinkel, die Bindungslängen zu 1,54 ( $\text{SiF}_4$ ), 2,02 ( $\text{SiCl}_4$ ), 2,14 ( $\text{SiBr}_4$ ) und 2,43 Å ( $\text{SiJ}_4$ ) eingesetzt worden. Die in c) und d) verwendeten Schwingungsfrequenzen  $\nu_1 - \nu_4$  von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  finden sich in Tab. 3, sie betragen bei  $\text{SiF}_4$  800, 268, 1032 und 389 cm<sup>-1</sup>, bei  $\text{SiJ}_4$  168, 63, 405 und 94 cm<sup>-1</sup> (s. <sup>6</sup>).

Tab. 1. Kraftkonstanten von Siliciumtetrahalogeniden unter Verwendung von: a) Isotopendaten<sup>1, 3</sup>, b) Coriolis-Konstanten<sup>2</sup>, c) Kriterien über die Potentialenergieverteilung und d) Kraftkonstantenrelationen.

	$\text{SiF}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SiJ}_4$		$\text{SiF}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SiJ}_4$
$f_r$ [mdyn/Å]	a) 6,44	3,16 *			$f_{rr}$ [mdyn/Å]		a) 0,241	0,198	
	b)	3,10 **					b) 0,201		
	c) 6,50	3,11	2,49	1,84			c) 0,220	0,215	0,145 0,090
	d) 3,11	2,42	1,76				d) 0,215	0,166	0,117
$r_0(f_{ra} - f_{ra'})$ [mdyn/rad]	a) 0,211	0,251			$r_0^2(f_{ra} - f_{aa'})$ [mdyn Å/rad <sup>2</sup> ]		a) 1,055	0,945	
	b)	0,180					b) 0,967		
	c) 0,245	0,224	0,225	0,196			c) 1,046	0,959	0,824 0,762
	d) 0,224	0,189	0,149				d) 0,959	0,843	0,791
$r_0^2(f_{ra} - 2f_{aa} + f_{aa'})$ [mdyn Å/rad <sup>2</sup> ]							0,636	0,641	0,582 0,590

\*  $\pm 0,06$ ; \*\*  $\pm 0,178$ .

<sup>5</sup> H. J. BECHER, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 156 [1968].

<sup>6</sup> Siehe z. B. H. H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

<sup>7</sup> F. HÖFLER, W. SAWODNY u. E. HENGGE, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 [1970].

## 2. Die gemischt substituierten Verbindungen $\text{SiCl}_3\text{Br}$ , $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ und $\text{SiClBr}_3$

Hat man für eine Atomgruppierung nach den vorstehend skizzierten oder anderen Methoden vernünftige Sätze von Kraftkonstanten gefunden, so sollten diese als Bindungsgrößen in einer Verbindungsreihe, die die betreffende Gruppierung enthält, innerhalb gewisser Grenzen übertragbar sein.

Eine Anwendung dieses Übertragungsprinzips auf Moleküle mit  $\text{SiX}_3$ -Gruppen ist bereits bei Hexahalogendisilanen<sup>7</sup>, -disiloxanen und -disilazanen<sup>8</sup> sowie Bis(trichlorsilyl)aminoboran<sup>9</sup> erfolgt.

Wir berechnen nun die Grundschwingungen von  $\text{SiCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  und  $\text{SiClBr}_3$  mit Hilfe von Kraftkonstanten, die von jenen der Endglieder  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  (Tab. 1 d) abgeleitet wurden. Ähnliche Berechnungen an gemischten Bor- und Kohlenstoffhalogeniden sind von MATTES und BECHER durchgeführt worden<sup>10</sup>.

$\text{SiCl}_3\text{Br}$  und  $\text{SiClBr}_3$  besitzen  $C_{3v}$ -Symmetrie (Typ  $\text{SiX}_3\text{Y}$ ) und haben je drei Schwingungen in den Rassen  $a_1$  und  $e$ ; ihre Schwingungsformen sind  $\nu_{\text{SiY}}$ ,  $\nu_{\text{SiX}_3}$  und  $\delta_{\text{SiX}_3}$  in  $a_1$ ,  $\nu_{\text{asSiX}_3}$ ,  $\delta_{\text{asSiX}_3}$  und  $\varrho_{\text{SiX}_3}$  in  $e$ .  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie; vier Schwingungen ( $\nu_{\text{SiCl}_2}$ ,  $\nu_{\text{SiBr}_2}$ ,  $\delta_{\text{SiCl}_2}$ ,  $\delta_{\text{SiBr}_2}$ ) fallen in die Rasse  $a_1$ , eine nach  $a_2$  ( $\tau$ ), je zwei nach  $b_1$  ( $\nu_{\text{asSiBr}_2}$ ,  $\delta_{\text{ClSiBr}}$ ) und  $b_2$  ( $\nu_{\text{asSiCl}_2}$ ,  $\delta_{\text{ClSiBr}}$ ). Aus den Symmetriekoordinaten der Tab. 2 lässt sich die Bedeutung der einzelnen Symmetriekraftkonstanten dieser Moleküle ersehen.

<sup>8</sup> H. BÜRGER, K. BURCZYK, F. HÖFLER u. W. SAWODNY, Spectrochim. Acta **25 A**, 1891 [1969].

<sup>9</sup> H. BÜRGER u. F. HÖFLER, Spectrochim. Acta **26 A**, 31 [1970].

<sup>10</sup> R. MATTES u. H. J. BECHER, Z. Phys. Chem. N.F. **61**, 177 [1968].

Tab. 2. Symmetriekoordinaten von  $\text{SiX}_3\text{Y}$  und  $\text{SiX}_2\text{Y}_2$ .

<b>a) <math>\text{SiX}_3\text{Y}</math></b>		<i>Rasse e</i>	
<i>Rasse a<sub>1</sub></i>		$S_{4a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_1 - r_2 - r_3)$	
$S_1 = s$		$S_{5a} = \frac{r_0^2}{\sqrt{6}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$	
$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3)$		$S_{6a} = \frac{r_0 s_0}{\sqrt{6}} (2\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3)$	
$S_3 = \frac{r_0^2}{\sqrt{6}} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3)$			
<b>b) <math>\text{SiX}_2\text{Y}_2</math></b>		<i>Rasse b<sub>1</sub></i>	
<i>Rasse a<sub>1</sub></i>		$S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_1 - s_2)$	
$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2)$		$S_7 = \frac{r_0 s_0}{2} (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4)$	
$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_1 + s_2)$			
$S_3 = \frac{r_0 s_0}{\sqrt{2}} (\alpha - \beta)$		<i>Rasse b<sub>2</sub></i>	
$S_4 = \frac{r_0 s_0}{\sqrt{12}} (2\alpha + 2\beta - \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4)$		$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2)$	
<i>Rasse a<sub>2</sub></i>		$S_9 = \frac{r_0 s_0}{2} (\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4)$	
$S_5 = \frac{r_0 s_0}{2} (\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_4)$			

$r \dots \text{SiX}$ ,  $s \dots \text{SiY}$ -Abstand;  $\alpha \dots \not\propto \text{XSiX}$ ,  $\beta \dots \not\propto \text{YSiY}$ ,  
 $\gamma \dots \not\propto \text{XSiY}$ ;  $\alpha_1$  gegenüber  $r_1$ .

kültypen entwickeln. Sie sollen hier nicht explizit angeführt werden.

Einige Symmetriekraftkonstanten der gemischten Verbindungen enthalten nur Kraftkonstanten von Cl- (oder Br-) Koordinaten. Sie werden nach entsprechender Umrechnung (Bildung neuer Linearkombinationen oder Berücksichtigung von Faktoren) direkt von den Tetrahalogeniden übernommen. Die verbleibenden Symmetriekraftkonstanten, die aus De-

formationskonstanten oder Wechselwirkungskonstanten von Cl- und Br-Koordinaten in wechselnden Anteilen bestehen, werden numerisch als Zwischenglieder von arithmetischen Reihen ermittelt, deren Endglieder wiederum die entsprechend gebildeten Linearkombinationen der Tetrahalogenide sind.

Mit den so erhaltenen Kraftkonstantensätzen lassen sich die von DELWAULLE<sup>11</sup> gemessenen Frequenzen in guter Näherung wiedergeben (Tab. 3).

Tab. 3. Beobachtete und berechnete Grundschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] aus den Raman-Spektren der Verbindungsreihe  $\text{SiCl}_n\text{Br}_{4-n}$ .

$\text{SiCl}_4$		$\text{SiCl}_3\text{Br}$		$\text{SiCl}_2\text{Br}_2$				$\text{SiClBr}_3$				$\text{SiBr}_4$				
beob. <sup>6</sup> =ber.	beob. <sup>11</sup>	ber.	beob. <sup>11</sup>	ber.	Inten-	sität *	*	ber.	beob. <sup>11</sup>	ber.	Inten-	sität *	*	ber.	beob. <sup>6</sup> =ber.	
a <sub>1</sub> (p)	424	a <sub>1</sub> (p)	545	541	a <sub>1</sub> (p)	563	568	0,4	568	a <sub>1</sub> (p)	579	577	0,2	588	a <sub>1</sub> (p)	249
e	150		368	367		326	326	10	326		288	288	10	288	e	90
f <sub>2</sub>	608		190	186		182	182	6	178		159	158	5	159	f <sub>2</sub>	487
	221	e	610	607		111	110	8	112	e	498	494	0,4	488		137
			205	207	a <sub>2</sub>	122	122	4	122		100	102	7	101		
			135	133	b <sub>1</sub>	508	508	0,3	492		173	161	4	160		
						174	176	4	171							
						b <sub>2</sub>	605	603	0,2	606						
							191	191	0,6	187						

\* Diese Arbeit.

<sup>11</sup> M. L. DELWAULLE u. F. FRANCOIS, J. Phys. Radium (VIII) 7, 15 [1946].

Um die Übereinstimmung bei  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  und in der Rasse e des  $\text{SiClBr}_3$  möglichst noch zu verbessern, wurden diese beiden Verbindungen erneut raman-spektroskopisch untersucht. Durch die Verwendung von Laser-Anregung ließ sich die Lage schwacher Streulinien genauer vermessen. Vor allem konnte dabei  $\nu_6$  des  $\text{SiClBr}_3$  ( $161 \text{ cm}^{-1}$ ) als kurzweilige depolarisierte Schulter der polarisierten  $\nu_3$  ( $158 \text{ cm}^{-1}$ ) erkannt werden, so daß die Abweichung bei  $\nu_6$  behoben ist.

Zusammen mit den Frequenzen sind auch die Potentialenergieverteilungen berechnet worden. Sie zeigen, daß  $\nu_1$  und  $\nu_2$  des  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  stark gekoppelt sind; in der höheren Schwingung ( $545 \text{ cm}^{-1}$ ) überwiegt der Charakter einer  $\nu_s\text{SiCl}_3$  (PEV: 0,65  $S_2$ , 0,44  $S_1$ ), in der tieferen ( $368 \text{ cm}^{-1}$ ) der einer  $\nu\text{SiBr}$  (PEV: 0,47  $S_1$ , 0,37  $S_2$ ). Weiterhin tritt in den e-Rassen eine Kopplung von  $\delta_{as}$  und  $\varrho\text{SiX}_3$  auf. Für die übrigen Schwingungen treffen die vorstehend angegebenen Schwingungsformen zu.

In ganz entsprechender Weise kann man die Grundschwingungen gemischter Halogenide in den Reihen  $\text{SiCl}_4/\text{SiJ}_4$  und  $\text{SiBr}_4/\text{SiJ}_4$  in sehr guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen.

### 3. Experimentelles

$\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  und  $\text{SiClBr}_3$  wurden durch Erhitzen von  $\text{SiBr}_4$  mit stöchiometrischen Mengen  $\text{SbCl}_3$  dargestellt<sup>12</sup>. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Spex-Ramalog mit He/Ne-Laser-Anregung.

Die Berechnungen wurden teilweise während eines Studienaufenthaltes am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.) durchgeführt. Ich danke den Herren Prof. Dr. H. J. BECHER und Prof. Dr. E. HENGGE für stete Unterstützung. Weiterer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien.

<sup>12</sup> W. C. SCHUMB u. H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 651 [1937].

## Infrarot- und Raman-Spektren von $\text{TiCl}_4/\text{TiBr}_4$ -Gemischen

HANS BÜRGER, CARSTEN KLUESS und KLAUS WIEGEL

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

FRIEDRICH HÖFLER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Z. Naturforsch. **26 a**, 550—553 [1971]; eingegangen am 5. Dezember 1970)

Die Raman- und Fern-IR-Spektren der Verbindungen  $\text{TiCl}_n\text{Br}_{4-n}$  ( $n=0-4$ ) wurden aufgenommen und durch Kraftfelder wiedergegeben, die sich von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiBr}_4$  herleiten. Die Ergebnisse erweisen eindeutig die Anwesenheit aller Zwischenglieder in statistischer Verteilung, sichern die lückenlose Zuordnung der gemessenen Spektren und bestätigen die Übertragbarkeit von Kraftkonstanten für eine Gruppe von Übergangsmetall-Verbindungen.

### 1. Einführung

Für eine Reihe gemischter Halogenide und Hydrid-halogenide der Elemente der 4. Hauptgruppe konnte gezeigt werden, daß sich die Schwingungen der gemischten Glieder  $\text{El}^{\text{IV}}\text{X}_n\text{Y}_{4-n}$  ( $n=1-3$ ) durch sinngemäße Übertragung der  $\text{El}^{\text{IV}}\text{X}_4$ - und  $\text{El}^{\text{IV}}\text{Y}_4$ -Kraftkonstanten zuverlässig berechnen lassen<sup>1-3</sup>. Voraussetzung ist eine genaue Kenntnis der Kraftfelder der Endglieder, die z.B. durch Verwen-

dung von Isotopen- oder Coriolis-Daten bzw. andere Kriterien zur Einengung des Kraftfeldes erbracht werden kann.

Während bei den Hauptgruppenelementen wie C und Si die gemischten Halogenide in vielen Fällen gegen eine Dismutation beständig sind, d. h. ein Ligamentaustausch verhältnismäßig langsam abläuft, bilden sich bei Übergangsmetallen statistische oder nahezu statistische Gemische der Mischverbindungen aus, die nicht in Einzelindividuen zerlegt werden

<sup>1</sup> F. HÖFLER, voranstehende Arbeit.

<sup>2</sup> T. SHIMANOUCHI u. I. SUZUKI, J. Molec. Spect. **6**, 277 [1961].

<sup>3</sup> T. SHIMANOUCHI, J. Chem. Soc. Japan **86**, 786 [1965].