

Um die Übereinstimmung bei SiCl_2Br_2 und in der Rasse e des 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 ν_6 des SiClBr_3 (161 cm^{-1}) als kurzweilige depolarisierte Schulter der polarisierten ν_3 (158 cm^{-1}) erkannt werden, so daß die Abweichung bei ν_6 behoben ist.

Zusammen mit den Frequenzen sind auch die Potentialenergieverteilungen berechnet worden. Sie zeigen, daß ν_1 und ν_2 des SiCl_3Br stark gekoppelt sind; in der höheren Schwingung (545 cm^{-1}) überwiegt der Charakter einer $\nu_8\text{SiCl}_3$ (PEV: 0,65 S_2 , 0,44 S_1), in der tieferen (368 cm^{-1}) der einer νSiBr (PEV: 0,47 S_1 , 0,37 S_2). Weiterhin tritt in den e-Rassen eine Kopplung von δ_{as} und ϱSiX_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

SiCl_2Br_2 und SiClBr_3 wurden durch Erhitzen von SiBr_4 mit stöchiometrischen Mengen SbCl_3 dargestellt¹². 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.

¹² 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 TiCl_4 und 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 lassen¹⁻³. 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

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

¹ F. HÖFLER, voranstehende Arbeit.

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

³ T. SHIMANOUCHI, J. Chem. Soc. Japan **86**, 786 [1965].



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.

können, es sei denn, daß eine bestimmte Spezies auf Grund besonderer Assoziationseigenschaften nichtstatistisch gebildet oder aus dem Gemisch abgeschieden wird. Beim Ti zeigen z. B. die Dialkylamido-titanhalogenide⁴ ein solches Verhalten, aber auch Tetraalkylammonium-halogenoferrate(III) bilden selektiv Zwischenglieder mit $[\text{FeCl}_n\text{Br}_{4-n}]^-$ -Anionen aus⁵.

Prinzipiell sind Schwingungsspektren zum Nachweis von statistischem oder nichtstatistischem Verhalten besonders geeignet; Kernresonanzspektren setzen voraus, daß meßbare Kerne wie ^1H oder ^{19}F vorhanden sind und daß Austauschprozesse in der Zeitskala der Kernresonanz keine Rolle spielen. An $\text{TiCl}_4/\text{TiBr}_4$ -Gemischen wurde mit Hilfe der Raman-Spektroskopie schon frühzeitig die Existenz von Zwischengliedern nachgewiesen⁶. Es war das Ziel der im folgenden wiedergegebenen Untersuchungen, für das System $\text{TiCl}_4/\text{TiBr}_4$ vollständige IR- und Raman-Spektren aufzunehmen, diese Spektren mit Hilfe der Kraftfelder der Tetrahalogenide zu simulieren, somit die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zu testen, und schließlich die Existenz der Spezies TiCl_3Br , TiCl_2Br_2 und TiClBr_3 zu sichern.

Tab. 1. IR- und Raman-Spektren der Verbindungen TiCl_4 , TiCl_3Br , TiCl_2Br_2 , TiClBr_3 und TiBr_4 im flüssigen Zustand. Die unterstrichenen Zahlen gehören zu den Grundschwingungen der einzelnen Moleküle.

| TiCl_4 IR | TiCl_3Br IR | TiCl_3Br Raman | TiCl_2Br_2 IR | TiCl_2Br_2 Raman | TiClBr_3 IR | TiClBr_3 Raman | TiBr_4 IR |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | | 85 3 | 83 vw | 82 10p | | 82 8 | |
| | | 106 8 | | 106 6 | | 106 4p | ~ 93 vw ν_4 |
| | | | 118 sh | | 117 w | | |
| | | | | 123 4p | 125 w | | |
| 137 vs ν_4 | 136 vs | 123 8p 135 sh | 134 vs | | | | |
| | | | | 234 2p | | 236 8p | 159 w $\nu_3 - \nu_1$ |
| | | | | | | | 183 w $\cdot 2 \nu_4$ |
| | | | | | | | (229,5 ν_1) |
| | | | | | | | 263 vw |
| | | | | | | | 273 m 3 ν_4 |
| | | | | | | | s. Ref. ⁸ |
| 277 w $\cdot 2 \nu_4$ | 269 vw 277 vw | 262 2p | 264 m | 264 7p | 260 w | 264 10p | |
| | 292 m | 293 6p | 292 s | 293 10p | 288 m | 292 5p | |
| s. Ref. ⁷ | 326 s | 325 10p | 328 s | 326 7p | 321 m | 326 1p | |
| (389 ν_1) | 394 vs | 390 6p | 388 vs | 386 3p | 392 vs | 385 0,5 | (384/394 ν_3) |
| | 449 vs | 442 1p | | 440 1p | | 439 0,1p | |
| (501,5 ν_3) | 464 vs | 460 0,2p | 464 vs | 462 1p | 469 vs | 460 0,2p | |
| | 494 vs | 493 0,2 | | 490 1 | ~ 500 sh | 495 0,1p | |
| | 509 vs | 505 0,2 | 512 vs | | | | |

⁴ H. BÜRGER u. H. J. NEESE, Chimia [Aarau] **24**, 209 [1970].

⁵ C. A. CLAUSEN u. M. L. GOOD, Inorg. Chem. **9**, 220 [1970].

⁶ M. L. DELWAULLE u. M. F. FRANCOIS, C. R. Acad. Sci. Paris **219**, 335 [1944]; **220**, 173 [1945].

⁷ M. F. A. DOVE, J. A. CREIGHTON u. L. A. WOODWARD, Spectrochim. Acta **18**, 267 [1962].

2. TiCl_4 und TiBr_4

Die Raman-Spektren von TiCl_4 und TiBr_4 sind aus früheren Messungen^{7,8} bekannt, ebenso die IR-Spektren im Bereich von ν_3 . IR-Messungen am gasförmigen TiCl_4 im Bereich von ν_4 ⁹ ermöglichen zwar eine Bestimmung der Frequenz, jedoch keine Festlegung von ζ_4 , da bei ν_4 eine Coriolis-Störung 2. Ordnung auftritt.

Gemeinsam mit den Spektren der gemischten Halogenide ist das IR-Spektrum des TiBr_4 in Tab. 1 aufgenommen. Es treten zwar wie bei⁸ mehrere Kombinations- und Obertöne auf, ν_4 ist jedoch auch bei hohen Schichtdicken nur sehr schwach ausgeprägt und weniger intensiv als 2 ν_4 und 3 ν_4 .

Die Bestimmung der Kraftkonstanten erfordert in F_2 eine Zusatzannahme, da die Spektren außer der Lage von ν_3 und ν_4 keine weiteren Informationen enthalten. Wie in Ref.¹ eingehend diskutiert, eignet sich bei den Siliciumchloriden die Potentialenergieverteilung von ν_3 zur Festlegung des F_2 -Kraftfeldes. Dieses Prinzip wurde auch für TiCl_4 angewendet und die Kraftkonstanten des TiBr_4 unter Beibehaltung der vom TiCl_4 vorgegebenen Relatio-

⁸ F. A. MILLER u. G. L. CARLSON, Spectrochim. Acta **19**, 73 [1960].

⁹ H. BÜRGER u. A. RUOFF, Spectrochim. Acta **24 A**, 1863 [1968].

nen f_{rr}/f_r sowie $F_{34}/\sqrt{F_{33}F_{44}}$ ausgewählt. Tabelle 2 gibt die inneren Kraftkonstanten für TiCl_4 und TiBr_4 sowie die Symmetriekraftkonstanten in F_2 wieder; die Abstände wurden mit 2,19 Å (TiCl_4) und 2,31 Å (TiBr_4) angenommen.

3. TiCl_3Br , TiCl_2Br_2 und TiClBr_3

Die Infrarot- und Raman-Spektren von $\text{TiCl}_4/\text{TiBr}_4$ -Gemischen in den Molverhältnissen 3 : 1, 1 : 1 und 1 : 3 sind in Tabelle 1 aufgenommen. Die Raman-Spektren sind als Folge besserer Aufnahmeverhältnisse zwar bandenreicher als die in Ref. ⁶ angegebenen, stimmen jedoch prinzipiell mit diesen überein.

Alle Spektren zeigen mehr IR-Absorptionen und Raman-Linien, als für die einzelnen Moleküle in der Reihe $\text{TiCl}_n\text{Br}_{4-n}$ zu erwarten sind; bei Cl- und Br-reichen Proben sind auch die Spektren der Tetrahalogenide zu erkennen. Es besteht kein Unterschied zwischen Spektren frisch bereiteter und durch längeres Erhitzen erzeugter Gemische; die Verteilung der einzelnen Substanzen im Gemisch stellt sich also schnell ein.

Die Spektren können mit Hilfe spektraler Übergänge nur unvollständig interpretiert werden, dagegen ermöglicht das vom TiCl_4 und TiBr_4 übertragene Kraftfeld eine Identifizierung der Grundschatzungen der Zwischenglieder TiCl_3Br , TiCl_2Br_2 und TiClBr_3 .

Wie in der vorstehenden Arbeit ¹ näher erläutert, werden zur Schwingungsberechnung von TiCl_3Br , TiCl_2Br_2 und TiClBr_3 zunächst Linearkombinationen der Kraftkonstanten der Tetrahalogenide (Tab. 2) gebildet, die den Symmetriekoordinaten der gemischten Halogenide entsprechen. Sofern sie nur

Tab. 2. Kraftkonstanten von TiCl_4 und TiBr_4 .

| | TiCl_4 ^{7,9} | TiBr_4 ⁸ |
|--|--------------------------------|------------------------------|
| v_1 (cm ⁻¹) | 389 | 229,5 |
| v_2 | 120 | 74 |
| v_3 | 501,5 | 383 |
| v_4 | 136 | 90,5 |
| F_{33} (mdyn/Å) | 2,65 | 2,08 |
| F_{34} | 0,051 | 0,039 |
| F_{44} | 0,098 | 0,084 |
| f_r (mdyn/Å) | 2,77 | 2,18 |
| f_{rr} (mdyn/Å) | 0,129 | 0,099 |
| $r_0(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'})$ (mdyn/rad) | 0,078 | 0,064 |
| $r_0^2(f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'})$ (mdyn · Å/rad ²) | 0,470 | 0,448 |
| $r_0^2(f_{\alpha} - 2f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha'})$ (mdyn · Å/rad ²) | 0,480 | 0,459 |

TiCl - oder TiBr -Koordinaten enthalten, können ihre Zahlenwerte direkt von TiCl_4 und TiBr_4 übernommen werden. Treten jedoch TiCl - und TiBr -Koordinaten gleichzeitig auf, so werden sie unter Berücksichtigung der jeweiligen Anteile zwischen die entsprechenden Werte der Tetrahalogenide eingestuft. Tabelle 3 gibt die nicht abstandsnormalisierten Kraft-

Tab. 3. Kraftfelder von TiCl_3Br , TiCl_2Br_2 und TiClBr_3 .

| | TiCl_3Br | TiCl_2Br_2 | TiClBr_3 |
|-------|---|--|---|
| A_1 | F_{11} 2,183 F_{12} 0,197 F_{13} -0,090 F_{22} 3,032 F_{23} 0,052 F_{33} 0,463 | F_{11} 2,820 F_{12} -0,311 F_{13} 0 F_{14} 0 F_{22} 2,365 F_{23} 0 F_{24} 0,100 | F_{11} 2,775 F_{12} 0,197 F_{13} -0,084 F_{22} 2,381 F_{23} 0,048 F_{33} 0,455 |
| E | F_{44} 2,646 F_{45} -0,078 F_{46} 0,073 F_{55} 0,475 F_{56} 0 F_{66} 0,465 | F_{33} 0,470 F_{34} 0,009 F_{44} 0,459 F_{55} 0,454 A_2 F_{55} 0,470 F_{66} 0,465 | F_{44} 2,084 F_{45} -0,064 F_{46} 0,069 F_{55} 0,454 F_{56} 0 F_{66} 0,465 |
| | | B_1 F_{66} 2,084 F_{67} 0,100 F_{77} 0,465 B_2 F_{88} 2,646 F_{89} 0,100 F_{99} 0,465 | |

F_r in mdyn/Å, $F_{r\alpha}$ in mdyn/rad, F_α in mdyn · Å/rad²; Abstände TiCl 2,19, TiBr 2,31 Å, alle $\angle 109^\circ 28'$.

konstanten der gemischten Halogenide mit der Indizierung entsprechend Tabelle 2 in Ref. ¹ wieder, Tabelle 4 die gemessenen sowie die berechneten Frequenzen.

Die berechneten Frequenzen stimmen mit den Meßwerten gut überein; in der Regel liegen die Abweichungen in der Größenordnung der Meßunsicherheit. Auf eine vollständige Anpassung der berechneten Frequenzen an die Meßwerte wurde deshalb verzichtet. In all jenen Fällen, in denen Grundschatzungen nicht aufgefunden wurden, liegt dies an der Maskierung durch intensive Banden anderer Moleküle. Glücklicherweise gibt es Leitfrequenzen, die für die Anwesenheit eines bestimmten Moleküls spezifisch sind: TiCl_4 389 (Ra, p), TiCl_3Br 325, TiCl_2Br_2 293, TiClBr_3 264 und TiBr_4 230 cm⁻¹. Aus dem Auftreten dieser totalsymmetrischen Valenzschwingungen läßt sich sicher auf die Anwesenheit der einzelnen Spezies schließen; ihre Intensitäten legen nahe, daß alle Verbindungen in statistischer Verteilung vorliegen.

Tab. 4. Beobachtete und berechnete Frequenzen (cm^{-1}).

| ν_i | TiCl_3Br | | | TiCl_2Br_2 | | | TiClBr_3 | | |
|---------|--------------------------|----------|------|----------------------------|----------|------|-------------------|----------|------|
| | IR beob. | Ra beob. | ber. | IR beob. | Ra beob. | ber. | IR beob. | Ra beob. | ber. |
| ν_1 | 449 | 442 | 447 | ν_1 | 464 | 462 | 470 | ν_1 | 500 |
| ν_2 | 326 | 325 | 318 | ν_2 | 292 | 293 | 285 | ν_2 | 260 |
| ν_3 | — | 123 | 122 | ν_3 | 118 | 123 | 120 | ν_3 | — |
| ν_4 | 509 | 505 | 502 | ν_4 | 83 | 82 | 88 | ν_4 | 392 |
| ν_5 | 136 | 135 | 131 | ν_5 | — | — | 99 | ν_5 | 117 |
| ν_6 | — | 106 | 104 | ν_6 | 388 | — | 383 | ν_6 | — |
| | | | | ν_7 | — | — | 114 | | |
| | | | | ν_8 | 512 | — | 502 | | |
| | | | | ν_9 | 118 | — | 116 | | |

Das Zusammenspiel der nun verfügbaren IR-Daten mit den wesentlich verbesserten Raman-Spektren klärt die aus früheren Arbeiten⁶ verbliebenen Zuordnungsunsicherheiten auf und bietet gleichzeitig eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit und Übertragbarkeit der benutzten Kraftkonstanten, die im Falle der TiXY_3 -Moleküle von früher durchgeföhrten Kopplungsstufenrechnungen¹⁰ etwas abweichen.

4. Experimentelles

Zur Darstellung der gemischten Halogenide wurden TiCl_4 und TiBr_4 (aus Ti und Br_2) im stöchiometrischen Verhältnis miteinander gemischt. Die Raman-Spektren der erhaltenen Flüssigkeiten wurden mit einem Spex-Ramalog mit He/Ne-Laser-Anregung aufgenommen, die IR-Spektren mit den Geräten Beckman IR 11 und IR 12 an Proben zwischen Polyäthylen- oder CsBr -Fenstern registriert. Wellenzahlgenauigkeit $\leqq 3 \text{ cm}^{-1}$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der TH Graz durchgeföhr.

¹⁰ A. MÜLLER, B. KREBS, A. FADINI, O. GLEMSER, S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN, I. ELVEBREDD, G. HAGEN u. B. VIZI, Z. Naturforsch. **23a**, 1656 [1968].