

## MATRIXREAKTION VON SiO MIT F<sub>2</sub>. IR-SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS VON MOLEKULAREM OSiF<sub>2</sub>

H. SCHNÖCKEL

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster (B.R.D.)*

(Eingegangen am 16. Oktober 1979)

### ABSTRACT

SiO reacts with F<sub>2</sub> in an argon matrix after photolysis with a high-pressure mercury lamp to form OSiF<sub>2</sub>. Isotopic splitting (<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O and <sup>28</sup>Si/<sup>29</sup>Si) and force constant calculations show that the 6 fundamentals observed can be assigned to the planar molecule OSiF<sub>2</sub>. The value of the force constant of the SiO double bond, which was calculated as approximately  $9 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$  in earlier investigations, is confirmed by this work.

### ZUSAMMENFASSUNG

In einer Argonmatrix reagiert SiO mit F<sub>2</sub> nach Anregung mit einer Hg-Hochdrucklampe zu OSiF<sub>2</sub>. Mit Hilfe von Isotopenverschiebungen (<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O und <sup>28</sup>Si/<sup>29</sup>Si) und Kraftkonstantenrechnungen lassen sich die gemessenen 6 Grundschiebungsfrequenzen einem planaren Molekül OSiF<sub>2</sub> zuordnen. Der bei früheren Untersuchungen ermittelte Wert für die Kraftkonstante einer Si=O-Doppelbindung von etwa  $9 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$  wird durch diese Arbeit bestätigt.

### EINLEITUNG

Stabile Verbindungen mit  $p_\pi-p_\pi$ -Mehrfachbindungen am Silicium sind bisher nicht bekannt. Dem Silicium fehlt also die Eigenschaft des Kohlenstoffs, niedrige Koordinationszahlen durch die Ausbildung von Mehrfachbindungen zu stabilisieren. Es bevorzugt stattdessen die Bildung vernetzter Strukturen. Erst in jüngster Zeit wurden Si=O-Doppelbindungen in den durch Matrixisolation bei tiefen Temperaturen erhaltenen monomeren Molekülen SiO<sub>2</sub> und OSiCl<sub>2</sub> nachgewiesen [1]. Außerdem wurde die Existenz von Si—C— und Si—Si-Doppelbindungen in einigen Verbindungen wahrscheinlich gemacht, die als instabile Zwischenprodukte auftreten [2]. Für eine vertiefte Diskussion von Si—X-Mehrfachbindungen sind neben den experimentell ermittelten Strukturdaten ab initio Rechnungen wünschenswert. Molekulares SiO<sub>2</sub> wurde bereits quantenchemisch berechnet [3]. Für eine ab initio Rechnung einer Verbindung mit dreifachkoordiniertem Silicium und Si=O-Doppelbindung ist wegen der relativ geringen Gesamtelektronenzahl das Molekül OSiF<sub>2</sub> geeignet. Um für diese Verbindung experimentelle Daten zu beschaffen, haben wir sie in einer Argonmatrix hergestellt. In der folgenden Arbeit

werden die Schwingungsspektren und die Potentialfunktion von  $\text{OSiF}_2$  beschrieben.

#### ZUORDNUNG

Werden  $\text{SiO}$  und  $\text{F}_2$  gemeinsam mit Argon auf einer Kaltfläche abgeschieden, so beobachtet man im wesentlichen das Matrixspektrum von  $\text{SiO}$  mit wechselnden Anteilen von  $(\text{SiO})_2$  und  $(\text{SiO})_3$ , wie es auch von anderen Autoren beschrieben wurde (Abb. 1) [4]. Zusätzlich erkennt man bei Spreizung der Wellenlängenskala ca.  $3 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der  $\text{SiO}$ -Frequenz eine Satellitenbande, die auf eine lose Anlagerung von  $\text{F}_2$  an  $\text{SiO}$  zurückzuführen ist. Neben einigen breiten Absorptionen, die nicht zu matrixisolierten Spezies gehören können, erkennt man bei ca.  $1020 \text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Absorption von  $\text{SiF}_4$  [5], das wahrscheinlich durch Reaktion des Ofenmaterials mit zurückdiffundiertem  $\text{F}_2$  stammt.

Nach einer Photolyse der Matrix mit einer Hg-Hochdrucklampe zeigen drastische Änderungen des Spektrums eine Reaktion an. Die Umsetzung wird noch gesteigert, wenn gleichzeitig mit der  $\text{SiO}$ -,  $\text{F}_2$ -, Ar-Abscheidung photolytisch angeregt wird. Ein Spektrum einer so erzeugten Matrix ist in Abb. 2 wiedergegeben. Es enthält neben Banden von unumgesetztem  $\text{SiO}$ ,  $(\text{SiO})_2$  und  $(\text{SiO})_3$  verhältnismäßig scharfe Absorptionen bei  $1332,2 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4 + \nu_5$ ),  $1309,4 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $996,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ),  $835,1 \text{ cm}^{-1}$ , ( $\nu_2$ ),  $423 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  $344,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_6$ ) und  $332,6 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ), die nach einer mit plausibel abgeschätzten Kraftkonstanten durchgeführten Normalkoordinatenanalyse der Erwartung für ein planares Molekül  $\text{OSiF}_2$  sehr gut entsprechen. In Abb. 3 und 4 sind die äquivalenten Spektren von  $^{18}\text{O}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -angereichertem  $\text{OSiF}_2$  wiedergegeben. Da in diesen beiden Spektren infolge der jeweiligen Isotopenanreicherung nur eine zweifache Aufspaltung (am deutlichsten an der  $\text{SiO}$ -Schwingung  $\nu_1$  zu erkennen) und keine dreifache Aufspaltung beobachtet wird, ist der Schluß auf ein Molekül mit einem O- und einem Si-Atom zwingend. Aus Analogiegründen zur Darstellung des  $\text{OSiCl}_2$  [1b] (in diesem Molekül mußten auf Grund der  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Aufspaltung 2 gleichwertige Chloratome gefordert werden) ist in diesem Fall die Annahme einer Verbindung mit 2 Fluoratomen plausibel. Eine Aussage über die Zusammensetzung des neuen Moleküls  $\text{OSiF}_2$  ist also allein aus dem Aufspaltungsmuster der Spektren möglich. In Tabelle 1 sind die beobachteten Grundschwingungen für das Molekül  $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$  und einige Isotopenverschiebungen wiedergegeben.

#### KRAFTKONSTANTENRECHNUNG

##### $B_2$

Da in der Rasse  $B_2$  für das Molekül  $\text{OSiF}_2$  nur eine Schwingung auftritt, können Isotopenverschiebungen eindeutig berechnet werden, wenn die Geometrie des Moleküls bekannt ist. Bei unbekannter Geometrie können

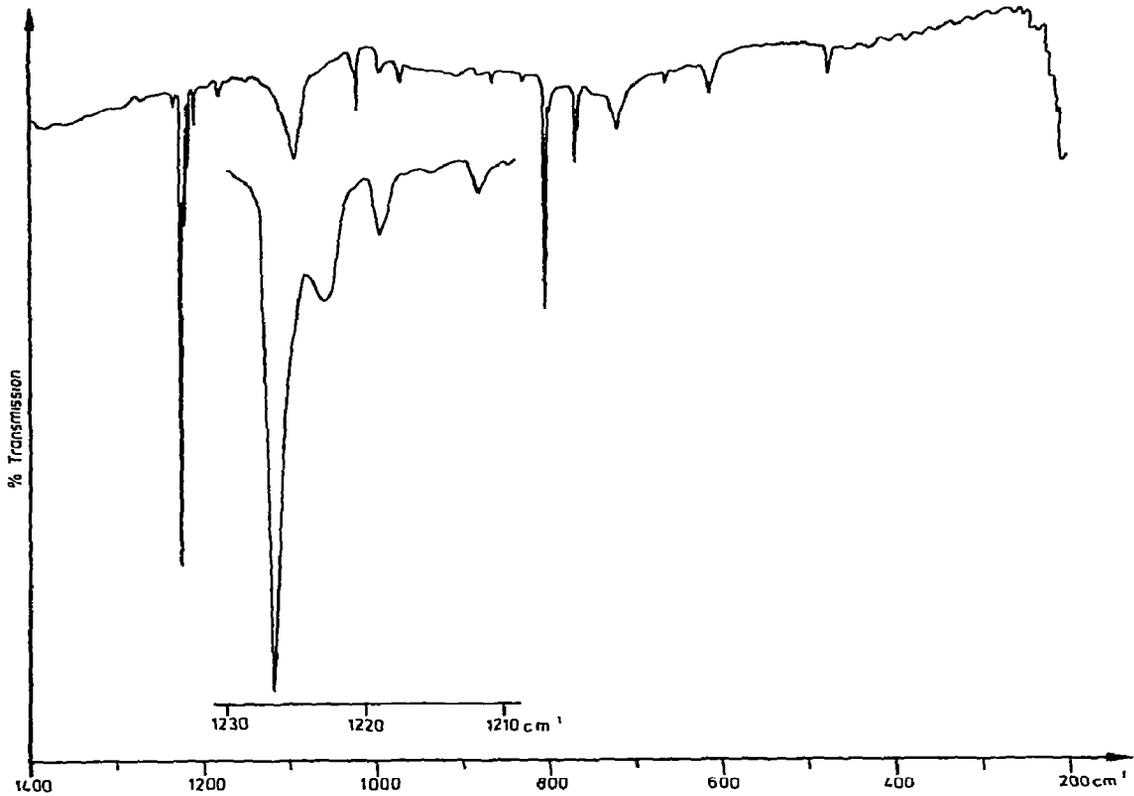


Abb. 1. IR-Argon-Matrixspektrum nach Kokondensation von  $\text{Si}^{16}\text{O}$  und  $\text{F}_2$ . Der gespreizte Ausschnitt ( $1230\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt die Absorptionen von ungestörtem sowie durch die Anlagerung von  $\text{F}_2$  gestörtem  $\text{SiO}$ .

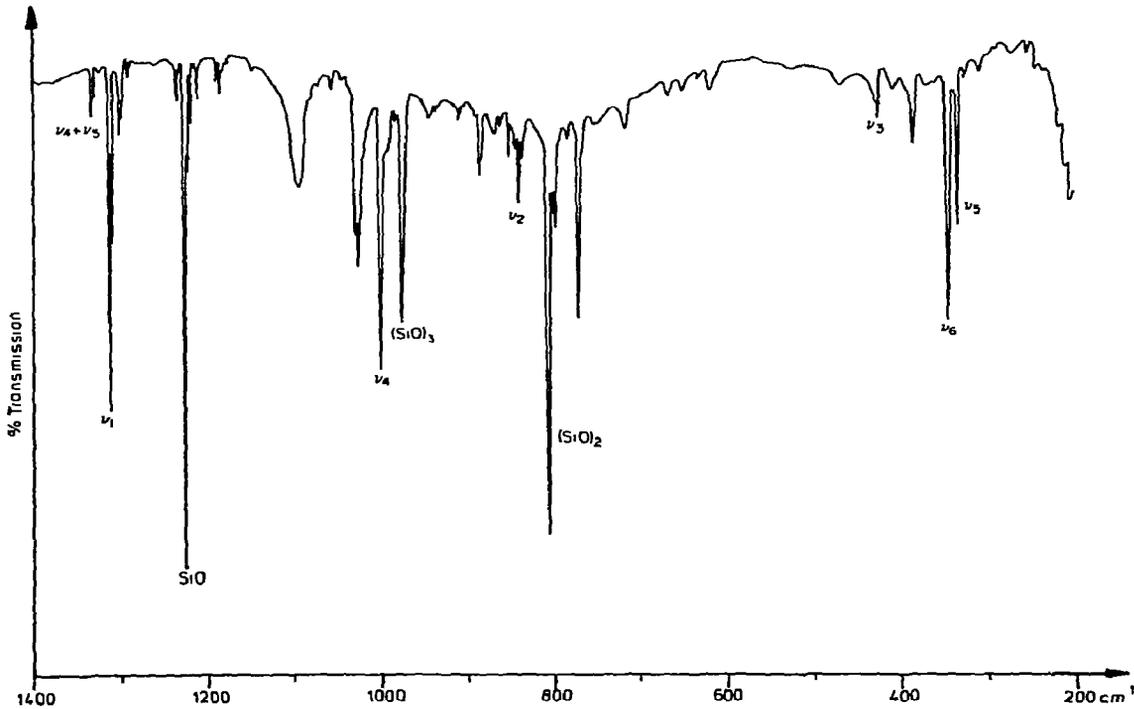


Abb. 2. IR-Argon-Matrixspektrum nach Kokondensation von  $\text{Si}^{16}\text{O}$  und  $\text{F}_2$  mit gleichzeitiger UV-Anregung.

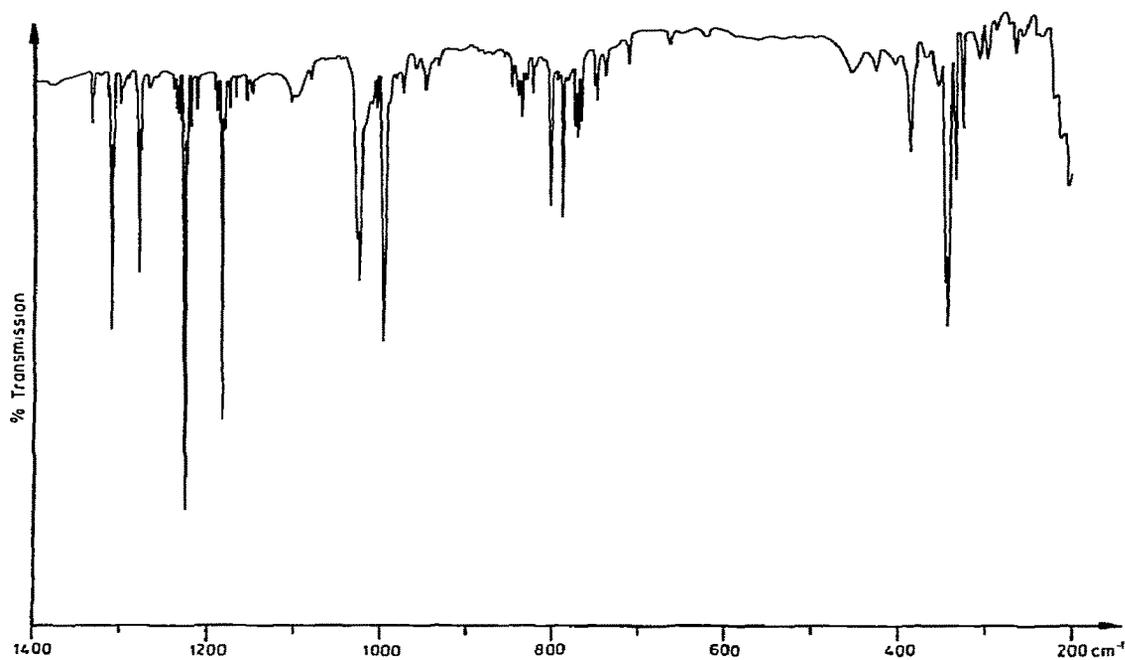


Abb. 3. IR-Argon-Matrixspektrum nach Kokondensation von  $\text{Si}^{16}\text{O}/\text{Si}^{18}\text{O}$  und  $\text{F}_2$  und anschließender UV-Anregung (30 Min).

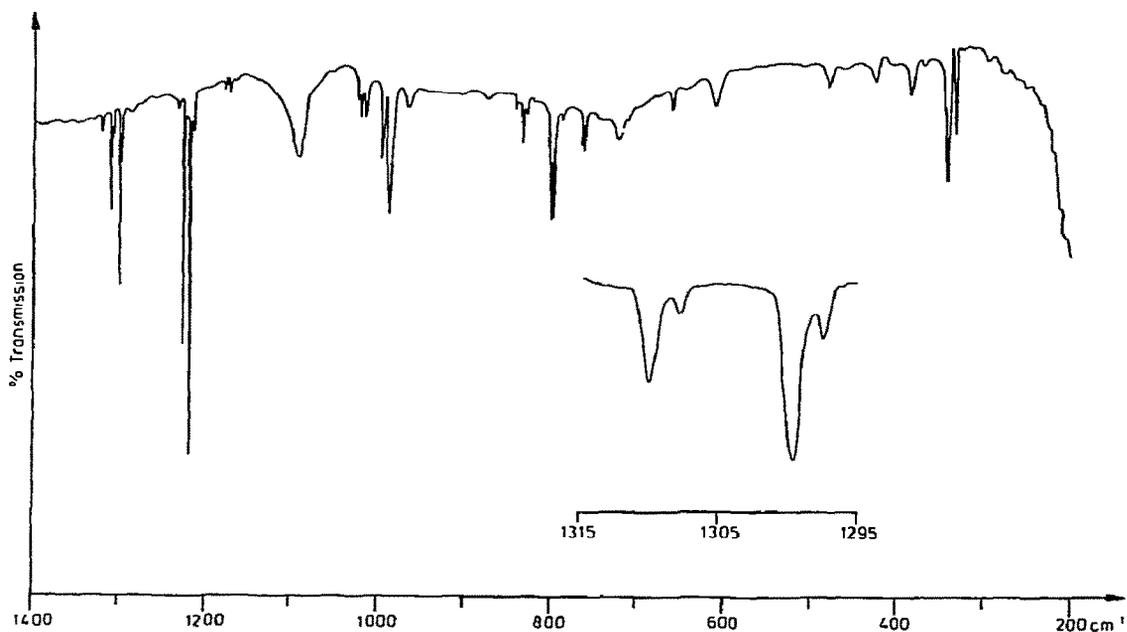


Abb. 4. IR-Argon-Matrixspektrum nach Kokondensation von  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}/^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$  und  $\text{F}_2$  und anschließender UV-Anregung (30 Min).

TABELLE 1

Grundswingungen und gemessene Isotopenverschiebungen von argonmatrixisoliertem  $\text{OSiF}_2$

	$\nu_1$ 1309,4	$\nu_2$ 835,1	$\nu_3$ 423,0	$\nu_4$ 996,0	$\nu_5$ 332,6	$\nu_6$ 344,3
$\Delta\nu$ $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$ $^{18}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$	$31,4 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,1$	a	< 0,2	$8,5 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,3$
$\Delta\nu$ $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$ $^{16}\text{O}^{29}\text{SiF}_2$	$10,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	a	$8,1 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,3$	$3,75 \pm 0,3$

<sup>a</sup>Nicht meßbar, da Bande zu intensitätsschwach.

umgekehrt gemessene Isotopenverschiebungen Rückschlüsse auf Atomanordnungen zulassen. Im  $\text{OSiF}_2$  werden die Abstände SiF, SiO und der Winkel  $\alpha$  (FSiF) für eine Kraftkonstantenrechnung benötigt. In Tabelle 2 sind gemessene und berechnete  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ - und  $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ -Isotopenverschiebungen in der Rasse  $B_2$  für unterschiedliche Abstandsverhältnisse verglichen. Während die  $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ -Aufspaltung keine Eingrenzung erlaubt, läßt sich eine Vergrößerung des Winkels  $\alpha$  (FSiF) über  $110^\circ$  auf Grund der  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung ausschließen. Ein unterer Grenzwert von  $\alpha$  ist schwieriger festzulegen. Er ändert sich je nach vorgegebenem Abstandsverhältnis. Eine Übereinstimmung von berechneten und experimentell ermittelten Isotopenverschiebungen ist für ein Abstandsverhältnis (SiF/SiO) von 1,02 erst bei einem Wert für  $\alpha$  von  $100^\circ$  möglich (Tabelle 2). Winkel um  $100^\circ$  sind jedoch angesichts der größeren Winkel im  $\text{OSiCl}_2$  ( $110^\circ$ ) [1b],  $\text{OCCl}_2$  ( $111,3^\circ$ ) [6] und  $\text{OCF}_2$  ( $107,8^\circ$ ) [7] unwahrscheinlich. Ferner ergaben Überschlagsrechnungen in der Rasse  $B_1$ , daß bei einem Winkel von  $100^\circ$  nur dann eine Übereinstimmung von berechneten und experimentell gefundenen Isotopenverschiebungen zu erreichen

TABELLE 2

Berechnete und gemessene Isotopenverschiebungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in der Rasse  $B_2$  ( $\nu_6$ )<sup>a</sup>

F—Si—F	$\Delta\nu_6$ $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$ $^{18}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$		$\Delta\nu_6$ $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$ $^{16}\text{O}^{29}\text{SiF}_2$	
	ber.	exp.	ber.	exp.
102°	3,48 (3,36)		3,86 (3,87)	
		$3,6 \pm 0,3$		$3,75 \pm 0,3$
112°	2,97 (2,85)		3,85 (3,86)	

<sup>a</sup>Für das Abstandsverhältnis SiF/SiO wurde ein Wert von 1,05 (vergl. Text) eingesetzt. Die in Klammern angegebenen Isotopenverschiebungen wurden mit einem Wert SiF/SiO = 1,02 berechnet.

ist, wenn die Wechselwirkungskraftkonstante  $F[\nu_a(\text{SiF})/\rho(\text{O})]$  mit  $\sim 0$  ( $10^2 \text{ N m}^{-1}$ ) vorgegeben wird. Ein solcher Wert ist aber nach unseren Untersuchungen am  $\text{OSiCl}_2$  auszuschließen. Wir haben deshalb für  $\alpha$  den plausiblen Wert  $107,5^\circ$  eingesetzt, der auf befriedigende Werte der Wechselwirkungskraftkonstanten und auf 1,05 (SiF/SiO) als Abstandsverhältnis (SiO = 151; SiF = 159 pm) führt. Diese geometrischen Daten liegen auch den folgenden Rechnungen zugrunde.

### $B_1$

Eine befriedigende Eingrenzung der Potentialfunktion in der Rasse  $B_1$  ist nur dann möglich, wenn die Rechnung zeigt, daß eine Variation der Kraftkonstanten die Größe der Isotopenverschiebungen stark beeinflusst. Aus Tabelle 3 erkennt man, daß bei einer Veränderung der Kraftkonstanten in dieser Rasse die  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebungen von  $\nu_5$  fast konstant bleiben. Demgegenüber sollten mit Hilfe der  $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen von  $\nu_4$  die Kraftkonstante in recht engen Grenzen festgelegt werden können. Leider läßt sich infolge der recht großen Halbwertbreite von  $\nu_4$  die Isotopenverschiebung nicht genau genug ausmessen und folglich ist die wünschenswerte Genauigkeit für die Bestimmung der Kraftkonstante so nicht zu erreichen. Da auch  $\Delta\nu_5$  ( $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ ) (infolge einer großen Halbwertbreite verbunden mit einer sehr kleinen Isotopenverschiebung) nicht genügend genau festgelegt werden kann, läßt sich die Wechselwirkungskraftkonstante nur innerhalb recht großer Fehlergrenzen angeben. Demgegenüber ist die Fehlerbreite für die Hauptdiagonalglieder überraschend klein:

$$F[\nu(\text{SiF})] = 5,88 \pm 0,13 \text{ (} 10^2 \text{ N m}^{-1}\text{)}$$

$$F[\rho(\text{O})] = 0,216 \pm 0,003 \text{ (} 10^2 \text{ N m}^{-1}\text{)}$$

$$F[\nu(\text{SiF})/\rho(\text{O})] = 0,1 \pm 0,6 \text{ (} 10^2 \text{ N m}^{-1}\text{)}$$

TABELLE 3

Berechnete und gemessene Isotopenverschiebungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in der Rasse  $B_1$ <sup>a</sup>

$F[\nu(\text{SiF})]$	$F[\nu(\text{SiF})/\rho(\text{O})]$	$F[\rho(\text{O})]$	$\Delta\nu_4$ $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$ $^{16}\text{O}^{29}\text{SiF}_2$	$\Delta\nu_5$ $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$ $^{18}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$	$\Delta\nu_5$ $^{16}\text{O}^{28}\text{SiF}_2$ $^{16}\text{O}^{29}\text{SiF}_2$
5,758	0,04	0,2188	8,62	8,42	1,08
5,844	0,08	0,2164	8,48	8,43	1,13
5,927	0,12	0,2147	8,34	8,44	1,18
6,007	0,16	0,2137	8,21	8,44	1,22
Gemessene Isotopenverschiebungen mit Anharmonizitätskorrektur [12]			$8,2 \pm 0,4$	$8,6 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,3$

<sup>a</sup>Kraftkonstanten in  $10^2 \text{ N m}^{-1}$ .

A<sub>1</sub>

In der Rasse A<sub>1</sub> sollte die Bestimmung der 6 Symmetriekraftkonstanten mit Hilfe von 3 Eigenwerten und 4 Isotopenverschiebungen (Tabelle 1) möglich sein, wenn Überschlagsrechnungen eine genügend große Abhängigkeit der Isotopenverschiebungen von den vorgegebenen Kraftkonstanten erkennen lassen. Obwohl diese Voraussetzung weitgehend erfüllt ist, stellen sich einer genauen Ermittlung der Potentialfunktion in dieser Rasse neue Schwierigkeiten entgegen, da Fermiresonanzen (vergl. weiter unten) besonders die sehr genauen meßbaren Isotopenverschiebungen von  $\nu_1$  verfälschen. Wir haben mit plausibel abgeschätzten Wechselwirkungskraftkonstanten zahlreiche Rechnungen in A<sub>1</sub> durchgeführt und konnten so die Zuordnung der beobachteten Frequenzen bestätigen. Demgegenüber zeigten die berechneten <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verschiebungen von  $\nu_1$  und  $\nu_2$  in keinem Fall eine befriedigende Übereinstimmung mit den Meßwerten. So war die Summe der berechneten <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verschiebungen ( $\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2$ ) in jedem Fall deutlich größer (2 cm<sup>-1</sup>) als die gemessenen Werte. Diese Diskrepanz ist hauptsächlich auf eine Fermiresonanz von  $\nu_1$  mit der Kombinationsschwingung  $\nu_4 + \nu_5$  zurückzuführen, wodurch  $\Delta\nu_1$  zu klein beobachtet wird.

Die Kombinationsschwingung  $\nu_4 + \nu_5$  wird bei 1332,2 cm<sup>-1</sup> (Abb. 2) beobachtet. Da die Summe der Grundschnwingungen 1328,6 cm<sup>-1</sup> beträgt, ergibt sich eine Fermiresonanzverschiebung von 3,6 cm<sup>-1</sup>, die noch um ca. 0,5 cm<sup>-1</sup> auf Grund der Anharmonizität vergrößert werden muß. Um den gleichen Betrag ( $\sim 4$  cm<sup>-1</sup>) ist auch die Grundschnwingung  $\nu_1$  (<sup>16</sup>O<sup>28</sup>SiF<sub>2</sub>) verfälscht. Leider ist eine Abschätzung der Fermiwechselwirkung für Spezies mit <sup>18</sup>O-Atomen nicht möglich, da die zu erwartende Kombinationsschnwingung ( $\nu_4 + \nu_5$ ) in diesem Fall von  $\nu_1$  der Moleküle mit <sup>16</sup>O-Atomen überlagert wird. Eine genaue Angabe über die Verfälschung der Isotopenverschiebung  $\Delta\nu_1$  <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O durch Fermiresonanz ist also nicht möglich. Sie sollte jedoch kleiner als 4 cm<sup>-1</sup> sein, da  $\nu_1$  der Isotopenmoleküle <sup>18</sup>O<sup>28</sup>SiF<sub>2</sub> trotz des größeren Abstandes zwischen Grund- und Kombinationsschnwingung [ $\nu_1 - (\nu_4 + \nu_5)$ ] durch Fermiresonanz leicht verfälscht wird.

Eine analoge Argumentation führt zu dem Schluß, daß die <sup>28</sup>Si/<sup>29</sup>Si-Verschiebung von  $\nu_1$  wesentlich weniger durch Fermiresonanz verkleinert wird, als die <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verschiebung dieser Schnwingung.

Eine schwache Fermiresonanz wird auch zwischen  $\nu_2$  und der Oberschnwingung  $2\nu_3$  (847,0 ± 0,5; <sup>16</sup>O<sup>28</sup>SiF<sub>2</sub>) beobachtet. Da auf Grund der geringen Intensität von  $\nu_3$  deren Absolutlage nur ungenau ( $\pm 1$  cm<sup>-1</sup>) und die nach Überschlagsrechnungen zu erwartenden kleinen Isotopenverschiebungen (<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O: 2,2 cm<sup>-1</sup>; <sup>28</sup>Si/<sup>29</sup>Si: 0,9 cm<sup>-1</sup>) überhaupt nicht gemessen werden konnten, ist die Fermiresonanzverfälschung der Isotopenverschiebung von  $2\nu_3$  und folglich auch von  $\nu_2$  nicht genau zu bestimmen. Sie sollte nach einer Abschätzung die <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verschiebung von  $\nu_2$  um nicht mehr als 1,5–2 cm<sup>-1</sup> vergrößern und bei der <sup>28</sup>Si/<sup>29</sup>Si-Aufspaltung ( $\Delta\nu_2$ ) zu vernachlässigen sein.

Wegen der geschilderten Fermiresonanzeinflüsse haben wir die Kraftkonstanten in  $A_1$  nur angenähert bestimmen können. Werden die Wechselwirkungskraftkonstanten nach einer vergleichenden Betrachtung der Potentialfunktion von  $\text{OSiCl}_2$  [1b],  $\text{OCCl}_2$  [8] und  $\text{OCF}_2$  [9] abgeschätzt, und gelten daneben als Randbedingungen die oben diskutierten Verfälschungen durch Fermiresonanz, so berechnen wir in der Rasse  $A_1$  folgendes Kraftfeld (alle Kraftkonstanten in  $10^2 \text{ N m}^{-1}$ ):

$9,4 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,1$	$-0,15 \pm 0,05$
$F[\nu(\text{SiO})]$	$F[\nu(\text{SiO})/\nu(\text{SiCl}_2)]$	$F[\nu(\text{SiO})/\delta(\text{SiCl}_2)]$
	$6,62 \pm 0,15$	$0,1 \pm 0,1$
	$F[\nu(\text{SiCl}_2)]$	$F[\nu(\text{SiCl}_2)/\delta(\text{SiCl}_2)]$
		$0,48 \pm 0,01$
		$F[\delta(\text{SiCl}_2)]$

Mit Hilfe dieses Kraftkonstantensatzes werden folgende Isotopenverschiebungen berechnet, deren Fehlerbreite eine Folge der Ungenauigkeit in der Angabe der Potentialfunktion ist:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_1(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}): & 33,7 \pm 2,5 \text{ cm}^{-1} \text{ (gemessen: } 31,75 \text{ cm}^{-1}\text{)} \\ \Delta\nu_1(^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}): & 12,9 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1} \text{ (gemessen: } 10,5 \text{ cm}^{-1}\text{)} \\ \Delta\nu_2(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}): & 12,9 \pm 1,7 \text{ cm}^{-1} \text{ (gemessen: } 12,2 \text{ cm}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Ein Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten Isotopenaufspaltungen zeigt, daß in anbetracht der Störungen durch Fermiresonanz eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Verschiebungen besteht.

Folgende Valenzkraftkonstanten erhält man nach einer Auflösung der Symmetriekraftkonstante:

$$\begin{aligned} f_{\text{SiO}} &= 9,4 \pm 0,3 \text{ (} 10^2 \text{ N m}^{-1}\text{)} \\ f_{\text{SiF}} &= 6,25 \pm 0,3 \text{ (} 10^2 \text{ N m}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Nach einer Analogiebetrachtung für die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen ( $\text{OCF}_2$  [9],  $\text{OCCl}_2$  [8]) und  $\text{OSiCl}_2$  [1b] sollte  $f(\text{SiO})$  in  $\text{OSiF}_2$  bei etwa  $9,1 \pm 0,1$  liegen. Der berechnete Wert von  $9,4 \pm 0,3$  ( $10^2 \text{ N m}^{-1}$ ) schließt den Erwartungswert mit ein. Die Kraftkonstante für die SiF-Bindung läßt sich nur mit einer Unsicherheit von 5% bestimmen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt sie mit dem sehr genau bekannten Wert für  $f_{\text{SiF}}$  in  $\text{SiF}_4$  von 6,57 [10] überein.

Neben den in dieser Arbeit ermittelten Strukturdaten wären vor allem gut fundierte ab initio Rechnungen für das Verständnis der elektronischen Struktur dieser neuartigen Verbindungen mit SiO-Doppelbindungen wünschenswert. Derartige Berechnungen sollten auf Grund der relativ niedrigen Elektronenzahl und der Symmetrie im  $\text{OSiF}_2$  mit vertretbarem Aufwand möglich sein.

## EXPERIMENTELLES

SiO entsteht beim Überleiten eines O<sub>2</sub>/Ar-Gemisches über Silicium in einem Korundofen bei etwa 1500 K. Bei dieser neuartigen Darstellungsmethode konnten wir die Ergebnisse früherer Autoren bestätigen [4]. Versuche mit angereichertem <sup>29</sup>SiO wurden in folgender Weise ausgeführt: <sup>29</sup>SiO<sub>2</sub> (Oak Ridge Laboratory) wurde in der Knudsenzelle mit Be reduziert. Anschließend wurde durch Überleiten eines O<sub>2</sub>/Ar-Stromes wie oben beschreiben SiO erzeugt. Das verwendete Fluor wurde nach einem speziellen Verfahren gereinigt [11]. Aufdampfbedingungen, Kryostat und photochemische Anregung haben wir bereits früher beschrieben [1b]. Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infrarot Spektrographen 225 registriert.

## ANERKENNUNGEN

Herrn Prof. Dr. H. J. Becher danke ich für seine kritischen Anregungen, Herrn H. J. Göcke für die Mithilfe bei der Vorbereitung der Messungen. Herrn Dr. H. Willner (Bochum) danke ich für die Bereitstellung von hochgereinigtem Fluor. Die Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## LITERATUR

- 1 H. Schnöckel, (a) *Angew. Chem.*, 90 (1978) 638; (b) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 z. B., M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, T. Higuchi und S. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1348; M. Elsheikh, N. R. Pearson und L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2491; H. Sakurai, Y. Nakadaira und T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 487.
- 3 J. Pacansky und H. Hermann, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 963.
- 4 J. S. Anderson und Y. S. Ogden, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 4189; J. W. Hastie, R. H. Hauge und J. L. Margrave, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 601.
- 5 Eine erhebliche Verstärkung und Verbreiterung dieser Bande nach der Photolyse ist unter Umständen auf die Absorption eines Moleküls F<sub>3</sub>Si—OF zurückzuführen, das bei einer Reaktion von SiO + 2F<sub>2</sub> entstanden sein könnte. (CO reagiert mit Überschuß F<sub>2</sub> zu F<sub>3</sub>COF: K. B. Kellog und G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3986; P. M. Wilt und E. A. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 2933).
- 6 G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1741.
- 7 V. W. Laurie, D. T. Pence und R. H. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2995.
- 8 H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.*, 29 (1975) 123.
- 9 P. D. Mallinson, D. C. McKean, J. H. Holloway und I. A. Oxton, *Spectrochim. Acta*, Part A, 31 (1975) 143.
- 10 F. Königer, A. Müller und W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.*, 37 (1977) 199.
- 11 L. B. Asprey, *J. Fluorine Chem.*, 7 (1976) 359.
- 12 H. J. Becher, *Fortschritte der chemischen Forschung*, Bd. 10, Heft 1, Springer, Berlin, 1968.