

## REAKTION VON ARSEN(III)-FLUORID MIT SCHWEFELTRIOXID

Jiří TOUŽÍN und Lubomír MITÁČEK

*Institut für anorganische Chemie,  
Purkyně Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 31. März 1978

Wie die kryoskopische Bestimmung der Molekularmasse und die Ramanspektren der Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Schwefeltrioxid beim Komponentenmolverhältnis 1 : 3 bis 2 : 1 ( $\text{AsF}_3 : \text{SO}_3$ ) zeigten, bleibt in den entstehenden Verbindungen die cyclische Trimerstruktur des Schwefeltrioxids nicht erhalten. Aus den gewonnenen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß es sich um nichtcyclische Moleküle  $\text{As}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ ,  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$  und  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$  mit vierbündigen Schwefelatomen handelt, aus denen das Schwefeltrioxid verhältnismäßig leicht in Freiheit gesetzt wird.

Mit der Reaktion des Arsen(III)-fluorids mit Schwefeltrioxid beschäftigten sich Engelbrecht, Aignesberger und Hayek<sup>1</sup>, die eine Verbindung mit der gewissermaßen unerwarteten Zusammensetzung  $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$  isolierten. Die im Phosphoryltrichlorid kryoskopisch ermittelte Molekularmasse erwies sich im schroffen Gegensatz zu dem für das Molekül  $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$  errechneten Wert<sup>1</sup>. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum dieser Substanz wurde von Muetterties und Coffmann<sup>2</sup> gemessen und auf dessen Grundlage wurde von ihnen die in Abb. 1 veranschaulichte Struktur *A* vorgeschlagen. Mit der eingehenderen Analyse dieses Spektrums beschäftigten sich später Gillespie und Oubridge<sup>3</sup>, die aufzeigten, daß es mit der Struktur *A* nicht in entsprechender Übereinstimmung steht. Von diesen Autoren wurden auch die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Schwefeltrioxid-Arsen(III)-fluorid-Reaktionsgemische im Komponentenmolverhältnis 1 : 1 und 1 : 3 ( $\text{AsF}_3 : \text{SO}_3$ ) gemessen<sup>3</sup>. Auf Grund dieser Messung und der Voraussetzung, daß sich an der Reaktion mit Arsen(III)-fluorid cyclische Trimermoleküle  $(\text{SO}_3)_3$  beteiligen, schlugen sie für das Produkt mit der Zusammensetzung  $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$  die Strukturformel *D* (Abb. 1) vor. Das Reaktionsgemisch mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 3 wird auf Grund ihrer Vorstellung von zwei Isomeren *B* und *C* (Abb. 1) bei Raumtemperatur in annähernd äquimolarer Vertretung gebildet. Beim Reaktionsprodukt der äquimolaren Menge des Schwefeltrioxids und Arsen(III)-fluorids sollte es sich um die Substanz *E* handeln (Abb. 1).

Die Existenz der pentakoordinierten Schwefelatome in diesen Verbindungen ist mit Rücksicht auf ihren relativ kleinen kovalenten Halbmesser überraschend und zeigt sich als nicht besonders wahrscheinlich. Es wurde daher für die Struktur-

läuterung der Reaktionsprodukte des Schwefeltrioxids mit Arsen(III)-fluorid von uns der Versuch gemacht, weitere Experimentalgrundlagen zu gewinnen.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### Verwendete Chemikalien

Arsen(III)-fluorid wurde durch Reaktion von Arsen(III)-oxid, Calciumfluorid und Schwefelsäure hergestellt<sup>4</sup>, das Schwefeltrioxid wurde aus 60%igem Oleum gewonnen. Beide Substanzen wurden, wie auch das Phosphoryltrichlorid, knapp vor Verwendung destilliert. Das der Druckflasche entnommene Schwefeldioxid wurde durch Leiten über konzentrierte Schwefelsäure und Phosphor(V)-oxid getrocknet.

#### Analytische Methoden

Das dreiwertige Arsen wurde jodometrisch bestimmt. Die kryoskopischen Messungen wurden im Phosphoryltrichloridmedium durchgeführt, der Erstarrungspunkt der Lösungen wurde mit einer Präzision von 0,002°C gemessen. Die Ramanspektren wurden mittels des Apparates

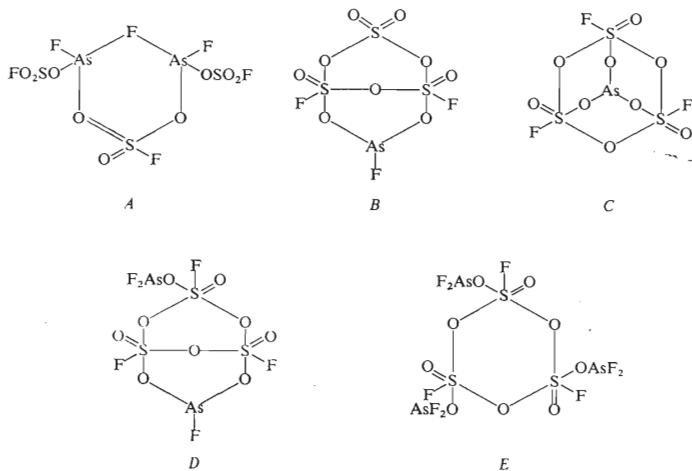


ABB. 1

Bisher vorgeschlagene Struktur der Reaktionsprodukte des Schwefeltrioxids mit Arsen(III)-fluorid

„Ramalog 3“ (Spex, Metuchen) gewonnen. Zur Exzitation diente die Linie 488 nm des Argon-Lasers SP 165-03 (Spectra Physics, Mountain View) mit einer Leistung von ca. 200 mW. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mittels des Apparates XL 100 (Varian, Palo Alto) gemessen. Als Außenstandard diente Trifluoressigsäure.

#### Herstellung des Arsen(III)-fluorid-Schwefeltrioxid-Reaktionsgemisches

Frischdestilliertes Schwefeltrioxid wurde unter mäßigem Kühlen und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit vorsichtig tropfenweise zum Arsen(III)-fluorid in einer Menge zugesetzt, die dem erforderlichen Molverhältnis in dem Gemisch entsprach. Das entstandene flüssige Produkt wurde sofort nach der Herstellung in zur Messung von Raman-, bzw.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren dienenden Küvetten eingeschmolzen, ggf. wurde es zur Bestimmung der Molekularmasse benützt, und zwar im selben Gefäß, in dem das Reaktionsgemisch hergestellt wurde. Die Zusammensetzung der Gemische wurde durch Bestimmung des Gehaltes an dreiwertigem Arsen kontrolliert. Der Überschub einiger Komponenten betrug mit Rücksicht auf die erforderliche Zusammensetzung des Gemisches in keinem Fall mehr als 2%.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

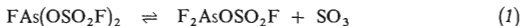
$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte des Schwefeltrioxids mit Arsen(III)-fluorid stimmen mit den Angaben von Gillespie und Oubridge<sup>3</sup> überein. Die Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel hat auf den Charakter der gewonnenen Spektren keinen bedeutenderen Einfluß. Die Gruppen  $\text{O}_2\text{AsF}$  und  $\text{OAsF}_2$  sind gleichzeitig in den Reaktionsprodukten mit dem Komponentenmolverhältnis 2 : 3 und 1 : 2 zugegen. Beim Molverhältnis 1 : 3 können lediglich die Gruppen  $\text{O}_2\text{AsF}$  nachgewiesen werden und beim Äquimolarverhältnis der Komponenten 1 : 1 existieren im Produkt nur die Gruppen  $\text{OAsF}_2$ . Im Spektrum des Gemisches mit dem Komponentenmolverhältnis 2 : 1 ( $\text{AsF}_2$  :  $\text{SO}_3$ ) befindet sich im Resonanzbereich der an Arsen gebundenen Fluoratome nur eine einzige Bande bei ca. 36 ppm, die sich beim Abkühlen der Probe auf  $-20^\circ\text{C}$  in zwei Banden mit dem Intensitätsverhältnis 3 : 2 spaltet. Es handelt sich also um ein Äquimolargemisch des Arsen(III)-fluorids mit einer die Gruppen des  $\text{OAsF}_2$  enthaltenden Substanz.

Die Leitfähigkeit des Systems Schwefeltrioxid-Arsen(III)-fluorid erhöht sich mit wachsendem Arsen(III)-fluoridgehalt langsam und kontinuierlich. Die konduktometrische Messung ermöglicht demnach nicht die Gewinnung einer Information über den Reaktionsverlauf.

#### *Kryoskopische Bestimmung der Molekularmasse*

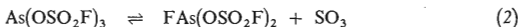
Die im Phosphoryltrichlorid kryoskopisch bestimmte mittlere Molekularmasse der im Reaktionsgemisch mit dem Komponentenmolverhältnis 2 : 3 existierenden Teilchen beträgt 225 in ca. 3,5%iger Lösung, 210 in ca. 2,5%iger Lösung und 199 in ca. 0,9%iger Lösung. Die Extrapolation auf die nullwertige Konzentration gab den Wert 196. Diese Ergebnisse stimmen mit den Angaben in der Arbeit<sup>1</sup> zufriedenstellend

überein. Die untersuchte Substanz ist offensichtlich in der Lösung dissoziiert, wobei die Dissoziationsstufe von der Konzentration abhängig ist. Wie man aus den oben angeführten Werten schließen kann, existiert der Komplex  $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$  in der Lösung überhaupt nicht. Unserer Ansicht nach handelt es sich um ein Gemisch der Verbindungen  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$  und  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$ , von denen die erstere darüberhinaus nach der Gleichung



dissoziiert ist. Wie die ermittelten mittleren Molekularmassen zeigen, verläuft bei 3,5%iger Lösungskonzentration die Dissoziation nach Gleichung (1) zu ca. 25% und bei den sich Null nähernden Konzentrationen zu mehr als 50%.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch für das Reaktionsprodukt im Molverhältnis 1 : 3 gewonnen. Die mittlere Molekularmasse bewegte sich im Bereich von 195 bis 172. Als primäres Reaktionsprodukt ist also offensichtlich  $\text{As}(\text{OSO}_2\text{F})_3$  anzusehen, das in der Lösung nach Gleichung



dissoziiert. Bei hinreichender Verdünnung der Lösung ist das durch die Gleichung (2) ausgedrückte Gleichgewicht vollkommen nach rechts verschoben. Die weitere Dissoziation von  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$  ist im Sinn der Gleichung (1) geringfügig. Diese Schlußfolgerung ergibt sich auch aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des untersuchten Produktes, in dem sich die Gegenwart der für die Substanz  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$  charakteristischen  $\text{OAsF}_2$ -Gruppen nicht nachweisen läßt.

Die Molekularmasse des durch die Reaktion der äquimolaren Mengen von Schwefeltrioxid und Arsen(III)-fluorid hergestellten Produktes bewegt sich in Grenzen von 205–209, wobei keine Abhängigkeit von der Konzentration der zur Messung herangezogenen Lösung in Erscheinung trat. Sie steht in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem für  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$  errechneten Wert der Molekularmasse. In der Lösung ist demnach die Dissoziation dieser Verbindung unwesentlich.

### Ramanspektren

Die Bestätigung der Struktur der bei der Reaktion von Schwefeltrioxid mit Arsen(III)-fluorid entstandenen Produkte versuchten wir mit Hilfe der Ramanspektroskopie durchzuführen. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle I, Abb. 3 und Abb. 2 zusammengefaßt. Der Vergleich der Spektren der in Phosphoryltrichlorid und Schwefeldioxid gelösten Proben zeigte, daß in beiden Lösungen die gleichen Teilchen zugegen sind. Die verhältnismäßig hohe Konzentration der zur Messung der Ramanspektren (ca. 30% in  $\text{POCl}_3$  und 20% in  $\text{SO}_2$ ) herangezogenen Lösungen erwies sich

TABELLE I

Ramanspektren der Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Schwefeltrioxid im Komponentenmolverhältnis 1 : 3 bis 1 : 1

A Lösung in  $\text{POCl}_3$ , B Lösung in  $\text{SO}_2$ , C gemessen in Abwesenheit des Lösungsmittels. Die Bandenintensitäten sind in Graden von 0,5–10 angegeben, Sch (Schulter) bezeichnet die teilweise überdeckten und b die breiten Banden.

$\nu, \text{cm}^{-1}$	1 : 3			2 : 3			1 : 1			Zuordnung								
	A	B	C	A	B	C	A	B	C									
148Sch 1	117	1	127	2	124	1	119	1	181Sch 0,5	} $\omega\text{SO}_2$								
224Sch 1	169	1	215Sch 1	215	3	219	2	218	4									
246Sch 2	213	1	243	2	247Sch 1	241Sch 1	233Sch b4	293	7	291	9							
295	6	308	10	303	8	293Sch 8	311	7	306	6	312Sch 5							
		368	1	359	1													
386Sch 1	393	1	400b	1	399b	1	400b	1	402b	1								
439Sch 1	444Sch 2	441Sch 2	455	3	457Sch 2	445Sch 3	449	2	439Sch 2	438Sch 3	} $\delta\text{OSF}$							
461Sch 4	468	4	465	3	465	2	459	3	453	2		449	3					
532	2																	
546	2	544	2	545	2	548	2	544Sch 2	548	2	552	2	547	1	551	1	} $\delta\text{SO}_2$	
		583	2	583	2	584	1	584	1	583	2	582	1	584	1	584		1
644	4	662	5	656	5	640	5	657	4	654	5	637	4	648	4	642	5	} $\nu_5 + \nu_5 \text{AsF}_2$
697Sch 3	687Sch 4	719	4	669	4	678	3	717	6	710	10	716	10	713	8	713	8	
714	4	718	4	710	8	716	8	716	8	710	10	716	10	716	10			} $\nu_5 \text{AsOS}$
817	4	845	5	853	5	816	5	838	3	853	5	814	4	835	3	849	5	
923b 0,5	949b 0,5	900Sch 0,5	936Sch b0,5	934b 0,5	949b 1	960b 2	948b 1	938	1									} $\nu_5 \text{SO}_3$
965b 1		961b 1	957b 1	960b 0,5														
1068	10	1069	7	1069	1	1069	1	1069	0,5									} $\nu_5 \text{SO}_2$
1223	8	1225	8	1216	10	1216	10	1219	8	1209	10	1211	10	1214	7	1207	10	
1273Sch 7																		} $\nu^* \text{PO}$
1387	1																	
1426b	2	1440b	2	1429b	3	1419b	2	1430b	2	1420b	2	1415b	2	1424b	2	1415b	2	} $\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$

allerdings als Grund des geringeren Dissoziationsausmaßes im Sinn der Gleichungen (1) und (2), als dies bei der Molekularmassenbestimmung der Fall war. Durch die gewonnenen Spektren wurde trotz des Unterschiedes in den Bedingungen die Berechtigung der oben angeführten Ansichten hinsichtlich des Charakters der durch Reaktion untersuchten Produkte bestätigt.

Die Gegenwart der monomeren Schwefeltrioxidmoleküle ist nicht nur in den Lösungen des Reaktionsproduktes im Molverhältnis 1 : 3, sondern auch in der in Abwesenheit des Lösungsmittels gemessenen Probe spektral nachweisbar. Im Spektrum einer hochkonzentrierten Lösung in Phosphoryltrichlorid sind alle drei im Ramanpektrum durch Auswahlregeln erlaubten Banden der Fundamentalschwingungen dieses Moleküls identifizierbar, während in den übrigen Fällen lediglich die intensivste Bande der symmetrischen Valenzschwingung bei ca.  $1070\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung tritt. Vollkommen analoge, für das Reaktionsprodukt im Molverhältnis 1 : 2 zusammen mit seinem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß bei diesem Molverhältnis der Komponenten im Reaktionsgemisch gleichzeitig die Moleküle  $\text{As}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$  und  $\text{SO}_3$  zugegen sind. Im Reaktionsprodukt mit dem Komponentenmolverhältnis 2 : 3 sind monomere  $\text{SO}_3$ -Moleküle lediglich in Lösungen nicht, aber in einer in Abwesenheit des Lösungsmittels gemessenen Probe nachweisbar. Die Dissoziation des  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ , also in Abwesenheit des Lösungsmittels erfolgt lediglich bei einem unter 2 : 3 liegenden Molverhältnis.

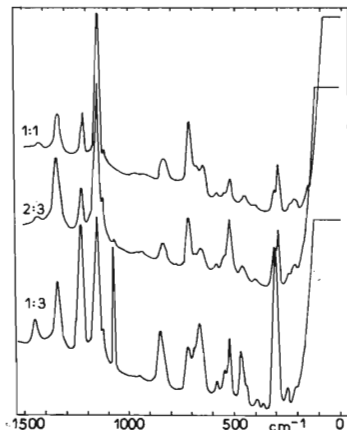


ABB. 2

Ramanspektren der Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Schwefeltrioxid, gemessen in Abwesenheit des Lösungsmittels

Schwefeltrioxid spaltet sich aus  $F_2AsOSO_2F$  bei Raumtemperatur selbst in Lösungen nicht ab.

Der Vorschlag der teilweisen Interpretation der gewonnenen Spektren ist in Tabelle I angeführt. Mit Rücksicht auf den komplizierten Charakter der untersuchten Produkte konnte die Zuordnung im Bereich der Deformationsschwingungen nicht durchgeführt werden. Die weitere Diskussion wurde daher auf den wesentlich übersichtlicheren Bereich der Valenzschwingungen gerichtet.

Den symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der  $SO_2$ -Gruppen entspricht in allen Spektren je eine verhältnismäßig breite Banden. Die Werte ihrer Wellenzahlen sinken geringfügig in der Reihenfolge  $1:3 > 2:3 > 1:1$  und die Spaltung in mehrere Komponenten ist bei ihnen selbst beim Reaktionsprodukt mit dem Komponentenmolverhältnis  $1:3$  nicht wahrnehmbar. Man kann also daraus schließen, daß die  $OSO_2F$ -Gruppen in den  $As(OSO_2F)_3$ - und  $FAs(OSO_2F)_2$ -Molekülen nicht in Schwingungsform gekoppelt sind und selbst der Ersatz einer, ggf. zweier  $OSO_2F$ -Gruppen durch Fluoratome hat auf die Wellenzahl ihrer Valenzschwingungen keinen bedeutenderen Einfluß. Den Valenzschwingungen der  $SF$ -Bindungen kann aus Gründen der Analogie mit den Polysulfurylhalogenidspektren<sup>5</sup> gleichfalls stets lediglich eine Bande bei ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  zugeschrieben werden. Seine Wellenzahl ändert sich jedoch in den Lösungsspektren wesentlich markanter als im vorhergehenden Fall. Im flüssigen Schwefeldioxid ändert sich um ca.  $15\text{ cm}^{-1}$

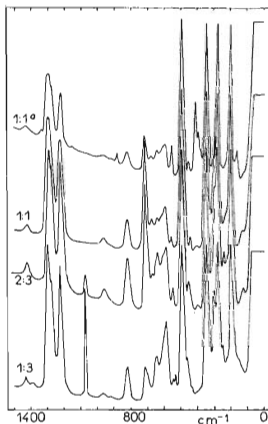


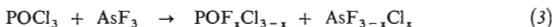
ABB. 3

Ramanspektren der Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Schwefeltrioxid, gemessen sofort nach Herstellung der Probe im Phosphoryltrichloridmedium

<sup>a</sup> 48 Stunden nach Probeherstellung gemessen.

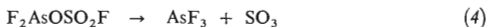
und im Phosphoryltrichlorid sogar um mehr als  $30\text{ cm}^{-1}$ ; dies deutet auf das Entstehen von schwachen Assoziaten der untersuchten Substanzen mit beiden Lösungsmitteln hin. Den Valenzschwingungen der AsOS-Brückenbindungen können durch Vergleich mit den  $\text{AsClSO}_4$ - und  $\text{AsCl}_3\cdot\text{OSO}_2$ -Spektren (siehe<sup>6</sup>) die Banden im Bereich von  $900\text{--}960$  und  $640\text{--}720\text{ cm}^{-1}$  zugeschrieben werden.

Die Lösungen der untersuchten Verbindungen im flüssigen Schwefeldioxid sind bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt beständig. In Phosphoryltrichlorid erfolgt nach mehreren zehn Stunden nach Herstellung der Lösung eine Reaktion des durch Dissoziation entstehenden Arsen(III)-fluorids mit den Lösungsmittel nach Gleichung



und im in Abb. 3 angeführten Ramanspektren treten unter anderem die Banden der Valenzschwingungen der PF-Bindungen im Phosphoryltrifluorid<sup>7</sup> bei  $880\text{ cm}^{-1}$  und der Valenzschwingungen der AsCl-Bindungen in  $\text{AsF}_{3-x}\text{Cl}_x$  (siehe<sup>8</sup>) im Bereich von  $390\text{--}410\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung. Die angeführte Reaktion verläuft beim bloßen Mischen beider Komponenten sehr langsam<sup>9</sup>. Im untersuchten System wird sie offenbar ebenfalls durch Dissoziation des entstandenen, mit dem Lösungsmittel einen schwachen Komplex bildenden Schwefeltrioxids beschleunigt. Sein Entstehen äußert sich durch Spalten der Bande der Valenzschwingungen der PO-Bindungen und die dieser Schwingung im Komplex angehörenden Komponente ist in Tabelle I mit  $\nu^*\text{PO}$  bezeichnet.

Mittels Ramanspektroskopie wurde von uns auch das Verhalten aller Reaktionsgemische des Schwefeltrioxids mit Arsen(III)-fluorid bei höheren Temperaturen überprüft, um die thermische Stabilität des Reaktionsproduktes mit dem Komponentenmolverhältnis 2 : 3 klarzustellen. Wie sich zeigte, kann bei erhöhter Temperatur über  $100^\circ\text{C}$  in allen Gemischen die Gegenwart des monomeren  $\text{SO}_3$  spektral nachgewiesen werden, wobei sich dessen Gehalt mit dem Temperaturanstieg schnell vergrößert. Auf Grund dieser Feststellung und in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungsergebnissen des thermischen Verhaltens der Reaktionsprodukte des Schwefeltrioxids mit Arsen(III)-fluorid<sup>1,2</sup> kann geschlossen werden, daß beim Erwärmen von  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$  bereits bei Temperaturen über  $50^\circ\text{C}$  Dissoziation nach der Gleichung



erfolgt. Das entstehende Schwefeltrioxid reagiert mit  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$  unter Bildung von  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ , wobei das freigewordene Arsen(III)-fluorid aus dem Gemisch abdestilliert wird. Mit Rücksicht auf die Existenz des in Gleichung (1) ausgedrückten Gleichgewichts gleichen sich offenbar gerade beim Erreichen des Komponenten-



molverhältnisses 2 : 3 die Dissoziationsgeschwindigkeit und die  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ -Rückbildungsgeschwindigkeit aus. Eine ähnliche Situation tritt auch beim Erhitzen von  $\text{As}(\text{OSO}_2\text{F})_3$  ein. Das nach Gleichung (2) entstehende Schwefeltrioxid wird aus dem Gemisch abdestilliert, womit eine teilweise Dissoziation auch des primär entstehenden  $\text{FAs}(\text{OSO}_2\text{F})_2$  ermöglicht wird. Die Schwefeltrioxiddestillation ist erst bei Erreichung des Gleichgewichtszustands beim äquimolaren Verhältnis von  $\text{FAs}(\text{OSO}_2)\text{F}_2$  und  $\text{F}_2\text{AsOSO}_2\text{F}$  beendet, wobei dann das Gemisch dieser Zusammensetzung als Ganzes destilliert.

*Abschließend sprechen wir Dr L. Meznik für die Messung der NMR-Spektren unseren Dank aus.*

#### LITERATUR

1. Engelbrecht A., Aignesberger A., Hayek E.: *Monatsh. Chem.* **86**, 470 (1955).
2. Muetterties E. L., Coffmann D. D.: *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5914 (1958).
3. Gillespie R. J., Oubridge J. V.: *Proc. Chem. Soc. London* **1**, 308 (1960).
4. Russell H. jr, Rundle R. E., Yost D. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2825 (1941).
5. Simon A., Lehmann R.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **311**, 224 (1961).
6. Riesel L., Lehmann H.-A.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 289 (1969).
7. Gutovsky H. S., Liehr A. D.: *J. Chem. Phys.* **20**, 1652 (1952).
8. Davis P. W., Oetjen R. A.: *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 253 (1958).
9. Thorpe T. E., Hodger J. W.: *J. Chem. Soc.* **53**, 766 (1888).

Übersetzt von K. Grundfest.