

Potentialfeld und Kraftkonstante des Diphosphortetrachlorids und des Diphosphortetraiodids

Von

G. Shanmugasundaram*

(Department of Chemistry, College of Engineering, Guindy, Madras-25, India)

und

G. Nagarajan

(Department of Physics, Allen University, Columbia, South Carolina, USA)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Dezember 1967; endgültige Fassung: 27. Mai 1968)

Für Diphosphortetrachlorid und -jodid, die eine *trans*-Konfiguration mit C_{2h} -Symmetrie besitzen, wird eine vereinfachte Schwingungs- und Strukturanalyse beschrieben. Auf der Grundlage gruppentheoretischer Betrachtungen konstruierte Symmetriekoordinaten, und unter Verwendung neuerer Schwingungs- und Strukturangaben aufgestellte Säkulargleichungen dienen zur Berechnung der Bindungskraftkonstanten durch Einführung eines modifizierten Valenzkraftfeldes mit zwölf Konstanten. Die Ergebnisse wurden mit den an Phosphorhalogeniden und ähnlichen Bindungen gewonnenen verglichen.

Potential Field and Force Constants of Diphosphorus Tetrachloride and Diphosphorus Tetraiodide

A simplified description of the vibrational and structural analysis of the diphosphorus tetrachloride and diphosphorus tetraiodide molecules possessing a *trans* configuration with a C_{2h} symmetry has been made. On the basis of group theoretical considerations, symmetry coordinates have been constructed, secular equations formed with the recent vibrational and structural data, and valence force constants approximately evaluated by introducing a modified twelve-constant valence force field. The results have been discussed in relation to other phosphorus halides having similar chemical bonds.

* Derzeitige Anschrift: Department of Pharmaceutical Chemistry, University of California Medical Center, San Francisco (Cal.), USA.

Einleitung

Diphosphortetrachlorid ist erstmals von *Besson* und *Fournier*¹ beschrieben worden. Molgewichtsbestimmungen von *Finch*² haben gezeigt, daß die Formel P_2Cl_4 zutrifft, und *Sandoval* und *Moser*³ konnten durch magnetische Kernresonanzuntersuchungen zeigen, daß die beiden Phosphoratome magnetisch äquivalent sind. Diese Ergebnisse sind mit der Annahme entweder einer P—P-Struktur der Formel $Cl_2P—PCl_2$ oder einer überbrückten Struktur $ClPCl_2PCl$ vereinbar. Durch Röntgenstrukturanalyse an kristallinem P_2J_4 haben *Leung* und *Waser*⁴ zeigen können, daß es eine *trans*-Konfiguration besitzt, während nach *Baudler* und *Fricke*⁵ sowie *Cowley* und *Cohen*⁶ in Lösung eine *gauche*-Konfiguration vorliegt. Nur wenige Moleküle, wie z. B. N_2H_4 , N_2F_4 und P_2H_4 besitzen, wie zahlreiche Autoren^{7–10} gefunden haben, eine gestaffelte X—X-Konfiguration mit C_{2h} -Symmetrie und einen von Molekül zu Molekül variierenden Azimutwinkel. Auch die Schwingungsspektren^{7, 9, 10} des N_2H_4 und P_2H_4 in verschiedenen Zuständen wurden auf der Grundlage einer C_2 -Symmetrie interpretiert, die Spektren des N_2F_4 nur in gasförmigem und festem Zustand^{8, 11, 12}. Erst eine neuere Untersuchung der Fluorresonanz von *Colburn*, *Johnson* und *Haney*¹³ hat gezeigt, daß flüssiges N_2F_4 sowohl in einer *gauche*- (C_2 -Symmetrie) wie auch in einer *trans*-Konfiguration (C_{2h} -Symmetrie) existiert. *Frankiss* und Mitarb.^{14, 15} haben schließlich in jüngster Zeit infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen sowohl am Diphosphortetrachlorid wie auch am -tetraiodid ausgeführt, eine Schwingungs- und Strukturanalyse vorgenommen und Grundschwingungsfrequenzen unter Zugrundelegung der *trans*-

¹ *A. Besson* und *L. Fournier*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **150**, 102 (1910).

² *A. Finch*, Canad. J. Chem. **37**, 1793 (1959).

³ *A. A. Sandoval* und *H. C. Moser*, Inorg. Chem. **2**, 27 (1963).

⁴ *Y. C. Leung* und *J. Waser*, J. Physic. Chem. **60**, 539 (1956).

⁵ *M. Baudler* und *G. Fricke*, Z. anorg. allgem. Chem. **320**, 11 (1963).

⁶ *A. H. Cowley* und *S. T. Cohen*, Inorg. Chem. **4**, 1200 (1965).

⁷ *A. Yamaguchi*, *I. Ichishima*, *T. Shimanouchi* und *S.-I. Mizushima*, Spectrochim. Acta **16**, 1471 (1960).

⁸ *D. R. Lide, Jr.*, und *D. E. Mann*, J. Chem. Physics **31**, 1129 (1959).

⁹ *E. R. Nixon*, J. Physic. Chem. **60**, 1054 (1956).

¹⁰ *M. Baudler* und *L. Schmidt*, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 219 (1957).

¹¹ *J. R. Durig* und *R. C. Lord*, Spectrochim. Acta **19**, 1877 (1963).

¹² *E. N. Moskvitina*, *Y. Y. Kuzyakov*, *N. A. Knyazeva* und *V. M. Tatevskii*, Optics and Spectroscopy **16**, 418 (1964).

¹³ *C. B. Colburn*, *F. A. Johnson* und *C. Haney*, J. Chem. Physics **43**, 4526 (1965).

¹⁴ *S. G. Frankiss* und *F. A. Miller*, Spectrochim. Acta **21**, 1235 (1965).

¹⁵ *S. G. Frankiss*, *F. A. Miller*, *H. Stammreich* und *Th. T. Sans*, Spectrochim. Acta **23 A**, 543 (1967).

Konfiguration und der C_{2h} -Symmetriepunktgruppe zugeordnet. Ausgehend von diesen neueren Schwingungs- und Strukturdaten wird in der vorliegenden Arbeit versucht, unter Verwendung eines modifizierten Valenzkraftfeldes mit 9 Konstanten und der *Wilson'schen* gruppentheoretischen Methode¹⁶ die Bindungskraftkonstanten abzuschätzen. Die

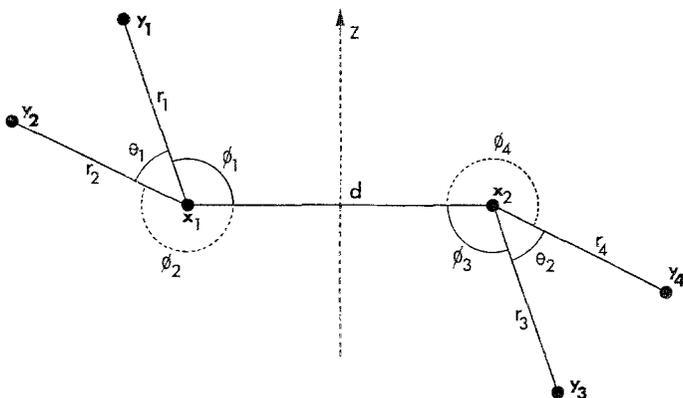


Abb. 1. Geometrische Darstellung der inneren Koordinaten eines nicht-planaren *trans*- X_2Y_4 -Molekülmodells mit C_{2h} -Symmetrie. Die Symbole bezeichnen die Werte der Gleichgewichtskonfiguration. Die Symmetrieebene entspricht der Papierebene, die zweizählige Achse steht senkrecht darauf. Die Atome Y_1 und Y_3 befinden sich vor der Symmetrieebene, die Atome Y_2 und Y_4 dahinter

Ergebnisse dieser Untersuchung sollten für die Abschätzung der Normalschwingungsfrequenzen in anderen verwandten, einfachen wie komplizierteren phosphorhaltigen Molekülen sehr nützlich sein.

Die Symmetriekoordinaten

Aus der nicht-planaren *trans*-Konfiguration mit der C_{2h} -Symmetrie des P_2Cl_4 und P_2J_4 ergeben sich bei Berücksichtigung entsprechender Symmetriebetrachtungen¹⁷ zwölf Freiheitsgrade der Schwingung entsprechend zwölf Grundschnwingungsfrequenzen, die auf die verschiedenen irreduziblen Darstellungen wie folgt verteilt sind: $4 A_g + 3 A_u + 2 B_g + 3 B_u$. Davon sind die geraden Schwingungsrassen nur ramanaktiv und symmetrisch in bezug auf das Symmetriezentrum, die ungeraden nur infrarotaktiv und asymmetrisch in bezug auf das Symmetriezentrum, so daß das Prinzip der gegenseitigen Ausschließung hier Gültigkeit hat.

¹⁶ E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Physics 7, 1047 (1939); 9, 76 (1941).

¹⁷ G. Herzberg, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, Van Nostrand (1960).

Die Ramanlinien der Schwingungsrasse A_g sind vollständig polarisiert, die der Schwingungsrasse B_g depolarisiert. Die Beschreibung der zwölf Schwingungsfreiheitsgrade (s. Abb. 1) eines solchen X_2Y_2 -Moleküls erfordert zwölf innere Koordinaten, die in entsprechender Weise ausgewählt wurden. Mit ihrer Hilfe wurde auch das nachstehende System der Symmetriekoordinaten aufgestellt, welches den Bedingungen der Normalität, Orthogonalität und Transformation der betreffenden Schwingungsrasse genügt.

$$S_1 (A_g) = \Delta d$$

$$S_2 (A_g) = (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$$

$$S_3 (A_g) = \sqrt{rd} (\Delta \phi_1 + \Delta \phi_2 + \Delta \phi_3 + \Delta \phi_4)/2$$

$$S_4 (A_g) = r (\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2)/\sqrt{2}$$

$$S_5 (A_u) = (\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$$

$$S_6 (A_u) = \sqrt{rd} (\Delta \phi_1 - \Delta \phi_2 + \Delta \phi_3 - \Delta \phi_4)/2$$

$$S_7 (A_u) = \sqrt{rd} \Delta \pi$$

$$S_8 (B_g) = (\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$$

$$S_9 (B_g) = \sqrt{rd} (\Delta \phi_1 - \Delta \phi_2 - \Delta \phi_3 + \Delta \phi_4)/2$$

$$S_{10} (B_u) = (\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$$

$$S_{11} (B_u) = \sqrt{rd} (\Delta \phi_1 + \Delta \phi_2 - \Delta \phi_3 - \Delta \phi_4)/2$$

$$S_{12} (B_u) = r (\Delta \theta_1 - \Delta \theta_3)/\sqrt{2}$$

Darin bedeuten: Δd die Abweichung der Länge der $X-X$ -Bindung vom Gleichgewichtsabstand, Δr die entsprechende Abweichung für die $X-Y$ -Bindung, $\Delta \theta$ die Änderung des Winkels zwischen den $X-Y$ -Bindungen, $\Delta \phi$ die Änderung des Winkels zwischen der $X-Y$ - und der $X-X$ -Bindung, und $\Delta \pi$ die Änderung der Torsion der beiden XY_2 -Gruppen um die $X-X$ -Bindung. Die Gleichgewichtsabstände $X-X$ und $X-Y$ werden durch die Symbole d und r ausgedrückt.

Das Potentialfeld

In die allgemeinste Form des Ausdruckes für die harmonische potentielle Energie eines der hier betrachteten Moleküle gehen 23 Bindungskraftkonstante ein, während die Anzahl der Grundschiebungsfrequenzen nur 12 ist. Selbst bei Kenntnis der Grundschiebungsfrequenzen isotopenmarkierter Molekülspecies wäre es nicht leicht, alle Bindungskraftkonstanten in eindeutiger Weise abzuschätzen. Aus diesem Grunde wurden hier nur fünf Hauptbindungskraftkonstanten und sieben Wechsel-

wirkungskonstanten betrachtet und die weniger wichtigen, kleineren Wechselwirkungskonstanten aus Gründen der Einfachheit und Kürze vernachlässigt. Der in dieser Arbeit verwendete Ausdruck für die potentielle Energie hat folgende Gestalt:

$$\begin{aligned}
 2V = & f_d (\Delta d)^2 + f_r [(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2 + (\Delta r_3)^2 + (\Delta r_4)^2] \\
 & + f_{\theta r^2} [(\Delta \theta_1)^2 + (\Delta \theta_2)^2] + f_{\pi r d} (\Delta \pi)^2 \\
 & + f_{\phi r^2} [(\Delta \phi_1)^2 + (\Delta \phi_2)^2 + (\Delta \phi_3)^2 + (\Delta \phi_4)^2] \\
 & + 2f_{rr} [(\Delta r_1)(\Delta r_2) + (\Delta r_3)(\Delta r_4)] \\
 & + 2f_{rd} (\Delta d) [(\Delta r_1) + (\Delta r_2) + (\Delta r_3) + (\Delta r_4)] \\
 & + 2f_{r\theta r} [(\Delta \theta_1)(\Delta r_1) + (\Delta \theta_1)(\Delta r_2) + (\Delta \theta_2)(\Delta r_3) + (\Delta \theta_2)(\Delta r_4)] \\
 & + 2f_{r\phi} \sqrt{rd} [(\Delta r_1)(\Delta \phi_1) + (\Delta r_2)(\Delta \phi_2) + (\Delta r_3)(\Delta \phi_3) + (\Delta r_4)(\Delta \phi_4)] \\
 & + 2f_{d\phi} \sqrt{rd} (\Delta d) [(\Delta \phi_1) + (\Delta \phi_2) + (\Delta \phi_3) + (\Delta \phi_4)] \\
 & + 2f_{\phi\phi rd} [(\Delta \phi_1)(\Delta \phi_2) + (\Delta \phi_3)(\Delta \phi_4)] \\
 & + 2f_{\theta\phi} \sqrt{r^3 d} [(\Delta \theta_1)(\Delta \phi_1) + (\Delta \theta_2)(\Delta \phi_2) + (\Delta \theta_2)(\Delta \phi_3) + (\Delta \theta_2)(\Delta \phi_4)]
 \end{aligned}$$

Darin bedeuten: f_d die Bindungskraftkonstante der $X-X$ -Valenzschwingung, f_r die der $\widehat{X}-Y$ -Valenzschwingung, f_{θ} die Bindungskraftkonstante der $Y-X-Y$ -Schwingung, f_{π} die Konstante der Torsionsschwingung der beiden XY_2 -Gruppen um die $X-X$ -Bindung, f_{rr} die Wechselwirkungskonstante der beiden benachbarten $X-Y$ -Bindungen, f_{rd} die Konstante der Wechselwirkung der $X-X$ -Bindung mit einer der $X-Y$ -Bindungen, $f_{r\theta}$ die Konstante der Wechselwirkung einer $X-Y$ -Bindung mit einer benachbarten $Y-\widehat{X}-Y$ -Deformationsschwingung, $f_{r\phi}$ die Konstante der Wechselwirkung einer $X-Y$ -Bindung mit einer benachbarten $Y-X-X$ -Deformationsschwingung, $f_{d\phi}$ die Konstante der Wechselwirkung einer $X-X$ -Bindung mit einer $Y-\widehat{X}-X$ -Deformationsschwingung, $f_{\phi\phi}$ die Konstante der Wechselwirkung der beiden benachbarten $Y-\widehat{X}-X$ -Bindungen, und $f_{\theta\phi}$ schließlich die Konstante der Wechselwirkung einer $Y-X-Y$ -Deformationsschwingung mit einer benachbarten $Y-\widehat{X}-X$ -Deformationsschwingung.

In obigem Ausdruck für die potentielle Energie wurden die Winkelverschiebungs koordinaten (angle displacement coordinates) mit den Gleichgewichtskernabständen r bzw. d multipliziert, um die Dimensionen der sich auf die Winkeldeformationen beziehenden Bindungskraftkonstanten an die der sich auf die Kernabstände beziehenden anzugleichen. Die Elemente der Matrix F wurden durch Multiplikation für die ver-

schiedenen irreduziblen Darstellungen erhalten und haben folgende Gestalt:

$$\begin{aligned}
 F_{11}(A_g) &= f_d; F_{22}(A_g) = f_r + f_{rr}; F_{33}(A_g) = f_\phi + f_{\phi\phi}; F_{44}(A_g) = f_0; \\
 F_{12}(A_g) &= F_{21}(A_g) = 2f_{rd}; F_{13}(A_g) = F_{31}(A_g) = 2f_{d\phi}; F_{23}(A_g) = F_{32}(A_g) = f_{r\phi}; \\
 F_{24}(A_g) &= F_{42}(A_g) = \sqrt{2}f_{r0}; F_{34}(A_g) = F_{43}(A_g) = \sqrt{2}f_{0\phi}; F_{55}(A_u) = f_r - f_{rr}; \\
 F_{66}(A_u) &= f_\phi - f_{\phi\phi}; F_{77}(A_u) = f_\pi; F_{56}(A_u) = F_{65}(A_u) = f_{r\phi}; F_{88}(B_g) = f_r - f_{rr}; \\
 F_{99}(B_g) &= f_\phi - f_{\phi\phi}; F_{89}(B_g) = F_{98}(B_g) = f_{r\phi}; F_{10\ 10}(B_u) = f_r + f_{rr}; \\
 F_{11\ 11}(B_u) &= f_\phi + f_{\phi\phi}; F_{12\ 12}(B_u) = f_0; F_{10\ 11}(B_u) = F_{11\ 10}(B_u) = f_{r\phi}; \\
 F_{10\ 12}(B_u) &= F_{12\ 10}(B_u) = \sqrt{2}f_{r0}; F_{11\ 12}(B_u) = F_{12\ 11}(B_u) = \sqrt{2}f_{0\phi}.
 \end{aligned}$$

Aus ihnen geht hervor, daß die Bindungskraftkonstanten leicht von einer Schwingungsrasse in eine andere transferiert werden können und damit eine leichte Lösung der Säkulargleichungen gestatten.

Die Kraftkonstanten

Die von *Leung* und *Waser*⁴ für das Diphosphortetrajodidmolekül angegebenen Strukturdaten lauten: P—J = 2,475 Å, P—P = 2,212 Å, P— \hat{P} —J = 93°58', J— \hat{P} —J = 102°18'. Da in der Literatur für Diphosphortetrachlorid keine genauen Strukturangaben existieren, wurden die Bindungswinkel und der P—P-Abstand des Diphosphortetrajodids sowie ein Wert von 2,039 Å für den P—Cl-Abstand vom Phosphortrichloridmolekül¹⁸ übernommen. Dies ist gerechtfertigt durch die Tatsache, daß die Werte der Kraftkonstanten der wichtigsten Bindungen einander mehr oder weniger sehr ähnlich sind, vorausgesetzt, daß auch die physikalischen Bedingungen der beiden untersuchten Systeme dieselben sind. Die von *Frankiss* und Mitarbeitern^{14, 15} angegebenen Grundschiebungsfrequenzen für Diphosphortetrachlorid und Diphosphortetrajodid sind in Wellenzahlen in Tab. 1 zusammengestellt. Die von *Wilson*¹⁶ angegebene Grundgleichung $|FG - E\lambda| = 0$ wurde hier zur Aufstellung der die Normalschwingungsfrequenzen liefernden Säkulargleichungen benützt. F, G und E bedeuten darin die potentielle Energie, die kinetische Energie und die Einheitsmatrizen; λ steht mit der Normalfrequenz durch die Gleichung $\lambda = 4\pi^2 c^2 \gamma^2$ in Beziehung, worin c die Vakuumlichtgeschwindigkeit bedeutet. Für beide Moleküle wurden die Elemente der Matrix G auf der Grundlage der gruppentheoretischen Methode von *Wilson*¹⁶ erhalten. Die Säkulargleichungen, die die Normalfrequenzen in Termen der Bindungskraftkonstanten liefern, wurden mit Hilfe der Matrizen

¹⁸ *M. Iwasaki* und *K. Hedberg*, J. Chem. Physics 36, 296 (1962).

für die potentielle und kinetische Energie, der Schwingungsfrequenzen in Wellenzahlen und der Strukturdaten der Moleküle aufgestellt und dann gelöst. Die symmetrisierten Kraftkonstanten F_{55} , F_{66} und F_{56} der Schwingungsrasse A_u entsprechen den symmetrisierten Kraftkonstanten F_{88} , F_{99} und F_{89} der Schwingungsrasse B_g .

Tabelle 1. Wellenzahlen der Grundschiebungsfrequenzen des Diphosphortetrachlorids und -jodids

Schwingungsrasse	Frequenz	P_2Cl_4		P_2I_4	
		beob.	ber.	beob.	ber.
A_g	ν_1	410	419	316	322
	ν_2	494	489	303	300
	ν_3	238	236	114	117
	ν_4	149	153	78	81
A_u	ν_5	501	509	327	332
	ν_6	202	207	90	93
	ν_7	91	95	51	53
B_g	ν_8	480	487	330	338
	ν_9	189	194	95	97
B_u	ν_{10}	508	514	313	321
	ν_{11}	275	281	109	112
	ν_{12}	139	143	65	67

Die berechneten Werte der Grundschiebungsfrequenzen-Wellenzahlen zeigen mit den beobachteten Werten bei Abweichungen von 5% oder weniger gute Übereinstimmung.

In ähnlicher Weise scheinen, auf der Grundlage des oben aufgestellten Ausdruckes für die potentielle Energie, die Wechselwirkungskraftkonstanten, die in den nicht-diagonalen Elementen der Schwingungsrasse A_g enthalten sind, auch in den nicht-diagonalen Elementen der Schwingungsrasse B_u auf. Es wäre daher sehr bequem, die Bindungskraftkonstanten von einer Schwingungsrasse auf die andere zu transferieren, um alle Bindungskraftkonstanten auswerten zu können. Es wurden deshalb die Säkulargleichungen der Schwingungsrasse B_g in der schon früher beschriebenen Weise¹⁹, durch Einführung des nicht-diagonalen Elements, gelöst. Die Säkulargleichungen der Schwingungsrasse A_u wurden dann durch Übertragung des aus dem nicht-diagonalen Element der Schwingungsrasse B_g gewonnenen Wertes gelöst. In gleicher Weise wurden die Kraftkonstanten F_{88} und F_{99} der Schwingungsrasse

¹⁹ M. Iwasaki und K. Hedberg, J. Chem. Physics 36, 594 (1962).

B_g direkt auf die Schwingungsrasse A_u unter Lösung der Säkulargleichung übertragen. Die Säkulargleichung der Schwingungsrasse B_u wurde durch Einführung des nicht-diagonalen Elementes der Schwingungsrasse B_g gelöst bzw. von Näherungswerten für die verbleibenden nicht-diagonalen Elemente der Schwingungsrasse B_u . Das gesamte Verfahren wurde mehrere Male wiederholt, um verlässliche Werte der Kraftkonstanten zu erhalten. Schließlich wurden die Säkulargleichungen der Schwingungsrasse A_g durch Übertragung aller nicht-diagonalen Werte der verbleibenden Schwingungsrassen gelöst, um die diagonalen Elemente zu erhalten. Auch dieses Verfahren wurde mehrere Male wiederholt, um die Genauigkeit der Werte der Bindungskraftkonstanten zu gewährleisten. Die erhaltenen Werte dürfen daher als sehr zuverlässig angesehen werden und sind für Diphosphortetrachlorid und -tetraiodid in 10^5 dyn/cm in Tab. 2 an-

Tabelle 2. Bindungskraftkonstante des Diphosphortetrachlorids und -jodids im 10^5 dyn/cm⁻¹

Symbol	Bindungskraftkonstante	
	P ₂ Cl ₄	P ₂ J ₄
f_d	4,285	4,126
f_r	2,798	1,204
f_θ	0,269	0,178
f_ϕ	0,436	0,266
f_π	0,153	0,118
f_{rd}	0,534	0,385
f_{rr}	0,368	0,239
$f_{r\theta}$	0,245	0,128
$f_{r\phi}$	0,232	0,117
$f_{d\phi}$	0,298	0,146
$f_{\phi\phi}$	0,154	0,114
$f_{\theta\phi}$	0,116	0,095

geführt. Man ersieht daraus, daß die Werte der Kraftkonstanten für Diphosphortetraiodid erwartungsgemäß viel niedriger sind wie für Diphosphortetrachlorid. Eine Ausnahme bildet lediglich der Wert der P—P-Valenzschwingungskonstante, der nur eine geringe Abweichung zeigt, die durch eine unterschiedliche Umgebung erklärbar ist. Ersetzt man die Chloratome durch Jodatome, so sinken die Grundschwingungsfrequenzen und auch die Kraftkonstanten stark ab. Beim Phosphortetrachlorid¹⁹ besitzen die berechneten Werte der Kraftkonstanten in 10^5 dyn/cm folgende Größe: $f_r = 2,829$, $f_{rr} = 0,589$ und $f_\theta = 0,278$. Diese Werte, obwohl geringfügig größer, sind mit denen der vorliegenden Arbeit gut vergleichbar. In ähnlicher Weise zeigen auch im Falle des

Phosphortriiodids²⁰ die berechneten Werte zweier Hauptkraftkonstanten, nämlich $f_r = 1,21 \cdot 10^5$ und $f_\theta = 0,18 \cdot 10^5$ dyn/cm, gute Vergleichbarkeit mit den entsprechenden Konstanten des Diphosphortetraiodids. Die geringfügigen Abweichungen dieser Werte für die gleichen Valenz- und Deformationsschwingungen könnten durch unterschiedliche Konfiguration bedingt sein. Die Werte der vorliegenden Untersuchung sollten für die Auswertung der Normalfrequenzen anderer, ähnlicher Moleküle mit vergleichbaren chemischen Bindungen sowie für die Abschätzung von Kernabständen mittels geeigneter empirischer Beziehungen wertvoll sein.

²⁰ H. Stammreich, R. Forneris und Y. Taveres, J. Chem. Physics **25**, 580 (1956).