

Infrarot-Spektren und Normalkoordinatenanalyse von Salzen mit den Anionen $X_3CSO_3^-$ ($X = H, D, F, Cl$)

Von

H. Bürger, K. Burezyk und A. Blaschette

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität,
D-33 Braunschweig (Bundesrepublik Deutschland)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. September 1969)

Die IR-Spektren verschiedener Salze mit den Anionen $CH_3SO_3^-$, $CD_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$ und $CCl_3SO_3^-$ sowie ein Raman-Spektrum des $Ag[CF_3SO_3]$ werden mitgeteilt. Für die gen. Anionen sowie $CH_3PO_3^{2-}$ und $CD_3PO_3^{2-}$ wird mit einem für alle Ionen ähnlichen allgemeinen Valenzkraftfeld eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. An den A_1 -Schwingungen von $CF_3SO_3^-$ und $CCl_3SO_3^-$ sind mehrere Koordinaten beteiligt; eine charakteristische CS-Valenzschwingung tritt in diesen Ionen nicht auf.

Infrared Spectra and Normal Coordinate Analysis of Compounds with the Anions $X_3CSO_3^-$ ($X = H, D, F, Cl$)

The infrared spectra of several salts with the anions $CH_3SO_3^-$, $CD_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, and $CCl_3SO_3^-$ and Raman data for $Ag[CF_3SO_3]$ are reported. A normal coordinate analysis using a GVFF is performed for these anions as well as for $CH_3PO_3^{2-}$ and $CD_3PO_3^{2-}$. The A_1 modes of $CF_3SO_3^-$ and $CCl_3SO_3^-$ are mixed; consequently no characteristic CS stretching vibration occurs.

Einführung

Die Grundschiwingungen des $CH_3SO_3^-$ -Anions sind zwar aus einer Vielzahl von Infrarot- und besonders Raman-Spektren bekannt¹⁻³, das Schwingungsspektrum des $CD_3SO_3^-$ wurde jedoch noch nicht unter-

¹ S. M. Chackalackal und F. E. Stafford, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4815 (1966); H. Siebert, Z. anorg. allgem. Chem. **292**, 167 (1957); K. Fujimori, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 850 (1959); **32**, 621 (1959); A. Simon und H. Kriegsmann, Chem. Ber. **89**, 1718 (1956); H. Siebert, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 15 (1957).

² R. J. Capwell, K. H. Rhee und K. S. Seshadri, Spectrochim. Acta **24 A**, 955 (1968).

³ H. Gerding und J. W. Maarsen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **77**, 374 (1958).

sucht. Vom $CF_3SO_3^-$ ist nur die vermutliche Lage der SO-Valenzschwingungen bekannt⁴.

Wegen des aktuellen Interesses an diesen Verbindungen und besonders zur Untersuchung der Beeinflussung von CS- und SO-Bindungen durch unterschiedliche Liganden am C-Atom (H, F, Cl) erschien es uns angebracht, die vollständigen Infrarot-Spektren der Ionen $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$ und $CCl_3SO_3^-$ aufzunehmen bzw. vorhandene unvollständige Informationen zu überarbeiten. Im Hinblick auf eine möglichst zuverlässige Festlegung des Kraftfeldes des $CH_3SO_3^-$ war es selbstverständlich, in diese Untersuchungen auch das $CD_3SO_3^-$ einzubeziehen.

Während zu erwarten ist, daß die Lage der SO_3 -Schwingungen direkte Rückschlüsse auf die SO-Bindung zuläßt, ist die zentrale CS-Schwingung besonders in den Ionen $CF_3SO_3^-$ und $CCl_3SO_3^-$ mit Sicherheit starken Kopplungseinflüssen von ν_s und δ_s CF_3 bzw. CCl_3 ausgesetzt, abgesehen von den Wechselwirkungen mit ν_s und δ_s SO_3 . Aus diesem Grunde sind auch die bisherigen Fünfmassenmodell-Rechnungen am $CH_3SO_3^-$ ³ und analog am $CH_3PO_3^{2-}$ ⁵ mit Vorsicht zu interpretieren, zumal sie die nun verfügbaren Informationen nicht ausschöpfen.

Wir berichten im folgenden über die Infrarot-Spektren von $Ag[CH_3SO_3]$, $Cs[CH_3SO_3]$, $Ag[CD_3SO_3]$, $Ag[CF_3SO_3]$, $Ag[CCl_3SO_3]$ und $Ba[CCl_3SO_3]_2$ sowie die aus den Silbersalzen über Festkörperreaktionen mit den als Matrix benutzten Alkalimetallhalogeniden NaBr, KBr, KJ, RbJ, CsBr und CsJ erhaltenen Alkalimetallverbindungen. Zur Sicherung der Zuordnung wurde zusätzlich ein Raman-Spektrum des $Ag[CF_3SO_3]$ aufgenommen. Mit Hilfe der verfügbaren anharmonischen Frequenzen wird für $CH_3SO_3^-/CD_3SO_3^-$ sowie $CH_3PO_3^{2-}/CD_3PO_3^{2-}$ (Spektren s.^{5, 6}) ein einheitliches Kraftfeld aufgestellt, das im CF_3S - und CCl_3S -Teil mit den exakten Daten des CF_4 ⁷ und $HCCl_3$ ⁸ kombiniert an die beobachteten Frequenzen angepaßt wird.

Experimenteller Teil

Substanzen

$Ag[CH_3SO_3]$ wurde durch 2stdg. Rühren einer wäßrigen CH_3SO_3H -Lösung mit überschüss. frisch gefälltem Ag_2O , Filtrieren, Eindampfen zur Trockne und langsames Kristallisieren aus der gesätt. wäßr. Lösung dargestellt.

⁴ T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 173; R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, l. c. **1954**, 4228; **1955**, 2901.

⁵ H. Gerding, J. W. Maarsen und O. H. Zijp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **77**, 361 (1958).

⁶ R. A. Nyquist, J. Mol. Struct. **2**, 123 (1968); E. Steger, Z. anorg. allgem. Chem. **309**, 304 (1961).

⁷ A. Ruoff, Spectrochim. Acta **23 A**, 2421 (1967).

⁸ A. Ruoff und H. Bürger, Spectrochim. Acta, im Druck.

$\text{Cs}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ wurde durch Zugabe der stöchiometrischen Menge CsBr in H_2O zu einer wäßrigen Lösung des Silbersalzes, Abfiltrieren von AgBr und Einengen der wäßrigen Lösung kristallin gewonnen.

$\text{Ag}[\text{CD}_3\text{SO}_3]$ erhielten wir aus $\text{CD}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ durch Umsetzung mit frischem Ag_2O in Gegenwart von H_2O , Abfiltrieren des gebildeten AgCl und des überschüss. Ag_2O und Eindampfen der Lösung. Das $\text{CD}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Douglas* und *Johnson*⁹ durch Einwirkung von Cl_2 auf das aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_4$ (Merck) in wäßr. Lösung erhaltene *Bunte-Salz* dargestellt.

Die Darstellung von $\text{Ag}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]$ und von $\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ erfolgte nach¹⁰ aus $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, das durch Oxydation von CCl_3SCl nach¹¹ bereitet wurde. Das anfallende Monohydrat des Ba-Salzes wurde bei 60° C im Vak. entwässert.

$\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ wurde uns dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. Dr. *A. Haas*, Göttingen, zur Verfügung gestellt.

Spektren

Die in den Tab. 1—4 sowie den Abb. 1—3 wiedergegebenen IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12-Gerät an Verreibungen in Nujol und Tripfen bzw. an Alkalimetallhalogenid-Preßlingen aufgenommen. $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ und $\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ wurden unterhalb 200 cm^{-1} zusätzlich mit einem Beckman IR 11 als Nujol-Verreibung zwischen Polyäthylen-Fenstern sowie als CsJ -Preßling untersucht. Die IR-Banden sind teilweise scharf, teilweise breiter. Die Wellenzahlgenauigkeit unterhalb 2000 cm^{-1} beträgt ± 1 —2 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum des $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ wurde an einer wäßr. Lösung mit einem Ramalog-Gerät der Fa. Spex unter Anregung mit einem HeNe-Laser aufgenommen.

Interpretation der Spektren

Ein Molekül bzw. Ion des Typs $\text{X}_3\text{C}—\text{YO}_3$ besitzt bei Fixierung der X_3C - gegenüber den YO_3 -Gruppen in allgemeiner Lage C_3 -Symmetrie, bei Drehbarkeit um die CY -Achse oder Fixierung in einer speziellen Lage (ekliptisch oder gestaffelt) C_{3v} -Symmetrie. In beiden Fällen erwartet man 6 A- und 6 E-Schwingungen; bei C_{3v} -Symmetrie zerfällt A in 5 A_1 und die IR- und Raman-verbotene Torsion in A_2 . Da keine Hinweise auf eine mögliche Beobachtbarkeit der Torsionsschwingung vorliegen, wird im folgenden von C_{3v} -Symmetrie ausgegangen. Die Verteilung der Schwingungen auf die einzelnen Rassen wird für diesen Fall von Tab. 5 wiedergegeben, auf die sich die Numerierung der Symmetriekoordinaten bezieht.

Für alle Ionen lassen sich die 5 A_1 - und 6 E-Schwingungen im IR-Spektrum beobachten. Die registrierten Banden sind — je nach Alkalimetallhalogenid verschieden — teilweise mehrfach aufgespalten. Die Ag-Salze $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$, $\text{Ag}[\text{CD}_3\text{SO}_3]$, $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ und $\text{Ag}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]$

⁹ *I. B. Douglas* und *T. B. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1486 (1938).

¹⁰ *H. Kolbe*, Ann. Chem. Pharm. **54**, 145 (1845).

¹¹ *M. S. Schechter* und *H. L. Haller*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1764 (1941).

Tabelle 1. Infrarot-Spektren von Methansulfonaten-hg

Ag[CH ₃ SO ₃] in Nujol bzw. Triphen	Ag[CH ₃ SO ₃] in KBr	Ag[CH ₃ SO ₃] in KJ	Ag[CH ₃ SO ₃] in RbJ	Ag[CH ₃ SO ₃] in CsJ	Cs[CH ₃ SO ₃] in Nujol	Cs[CH ₃ SO ₃] in CsJ	Zu- ordnung
167 m			345 sh	349 m			τ
364 s ^a		~ 360 mb	360 sh 366 m	365 w		351 w	ν ₁₂
520 s	518 w	522 m	524 w		527 s	533 s	
532 s	~ 525 sh	537 m	535 sh	534 s	532 s	537 s	ν ₁₁
	535 s	546 w	539 s	538 s			
555 s	548 w	560 s	565 s	562 s	561 s	561 s	ν ₅
	558 sb	566 s					
771 s	768 s	773 m	777 sh	778 s	779 m	780 s	ν ₃
	780 s	782 m	782 s				
965 w	963 w	966 vw	969 vw		978 mb		ν ₉
978 w	977 w	980 vw	982 vw				
	1028 wb		1027 sh				
1043 vs	1048 sh	1052 sh	1048 s	1044 vs	1054 m	1046 vs	ν ₄
	1053 s	1059 s	1057 m				
		1072 m	1075 m				
1141 w	1128 wb		1134 wb				
1197 vs	1200 vsb	1196 vsb	~ 1200 vsb	~ 1200 vsb	~ 1200 vsb	~ 1200 vsb	ν ₁₀
1327 m	1323 sh	1327 w	1324 w	1324 w		1325 w	
1345 m	1339 w		1344 w	1344 w		1348 w	ν ₂
1423 w	1415 w	1418 w		1423 vw			ν ₈
1442 w	1433 vw		1438 vw			1436 vw	
2947 vw	2942 vw	2941 vw	2942 vw	2945 vw			ν ₁
3020 } m	3026 } w	~ 3020 vw	3027 vw	3025 w		n. u.	
3031 } m	3033 } w	3038 vw	3036 w				ν ₇

^a Auf die fett gedruckten Werte bezieht sich die Normalkoordinatenanalyse.

Tabelle 2. Infrarot-Spektren von Methansulfonaten-d₃

Ag[CD ₃ SO ₃] in Nujol	Ag[CD ₃ SO ₃] in NaBr	Ag[CD ₃ SO ₃] in KBr	Ag[CD ₃ SO ₃] in KJ	Ag[CD ₃ SO ₃] in RbJ	Ag[CD ₃ SO ₃] in CsJ	Zuordnung
339 m			318 w		317 m	v ₁₂
508 m		511 m		512 w		
519 s		517 s		523 m		
523 s		526 s	523 sh	528 s	518 s	v ₁₁
532 m		535 sh	527 s	539 s	527 s	v ₅
737 s		735 s	535 s		735 s	v ₃
750 w	757 s	747 s	741 s	747 s		
			748 s			
			755 s			
784 w	784 w	783 w	778 w	773 w	778 w	v ₉
			784 w	783 sh	999 s	
997 s		994 m				
1013 w		1010 s	1012 s	1010 s		v ₂
1026 m	1020 s	1023 m	1021 m	1027 m	1027 w	
1041 w		1038 w	1030 vw			v ₈
			1070 vw	1066 w	1055 w	
1081 s	1110 s	1089 sh		1090 ₁ s	1080 s	v ₄
1089 w		1098 s	1095 s	1096 ₂ s		
1135 s		1135 wb				
1181 ₁ vs	~ 1200 vsb	1205 vsb	~ 1200 vsb	~ 1197 vsb	~ 1200 vsb	{ v ₁₀
1195 vs	~ 1260 w	1243 w		1239 m		{ v ₁
				2138 vw		
				2277 vw		{ v ₇
2268 ₁ w		2270 ₁ w	2144 w		2264 w	
2276 w		2278 ₂ w	2280 w			

Tabelle 3. Infrarot- und Raman-Spektren von $Ag[CF_3SO_3]$

$Ag[CF_3SO_3]$ in Nujol	$Ag[CF_3SO_3]$ Raman wäßr. Lösung	$Ag[CF_3SO_3]$ in NaBr	$Ag[CF_3SO_3]$ in KBr	$Ag[CF_3SO_3]$ in KJ	$Ag[CF_3SO_3]$ in RbJ	$Ag[CF_3SO_3]$ in CsBr	$Ag[CF_3SO_3]$ in CsJ	Zuordnung
227 w					217 s	217 m	217 s	ν_9
323 m	326 mp	328 s	327 m	327 m	324 w	320 w	320 w	A_1
356 s	359 m	354 w	354 w	354 w	351 m	350 m	351 m	ν_{12}
521 s		521 w	520 s	524 s	517 } s	516 } s	515 } s	ν_{11}
					525 } s	526 } s	525 } s	
582 m	582 w	583 m	585 m	585 m	577 } s	578 sh	579 sh	ν_8
646 vs	635 sp	648 s	649 vsb	652 vsb	584 } s	581 s	582 m	
676 s					647 s	647 s	647 s	ν_5
					656 sh			
767 m	772 sp	767 m	771 s	770 m	684 w	759 m	760 m	A_1
	993 wp				763 m			$SO_4^{2--\gamma}$
1038 vs	1039 sp							
		1039 } vs	1018 m	1019 w				
		1047 } vs	1029 } vs	1029 } vs	1040 s	1040 s	1043 vs	ν_4
			1034 } vs	1036 } vs				
				1039 vs				
1175 sb		1177 vs	1183 s	1185 s	1152 } s	1167 s	1167 s	ν_{10}
		1194 sh			1177 } s			
	1237 wp	1236 s			1238 s	1236 s	1237 s	ν_1
		1265 vs	1265 vsb	1268 vsb	1270 vsb	1265 vsb	~ 1270 vsb	ν_7
~ 1259 vsb		1278 sh						

wandeln sich beim Verpressen mit Alkalimetallhalogeniden in Silberhalogenid und die entsprechenden Alkalimetallmethansulfonate um. Daß die registrierten Spektren tatsächlich jene der Alkalimetallsalze sind, haben wir durch die Identität der Spektren von $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ in CsJ sowie $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ in Nujol und in CsJ (s. Tab. 1) nachgewiesen.

Tabelle 4. Infrarot-Spektren von $\text{Ag}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]$ und $\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$

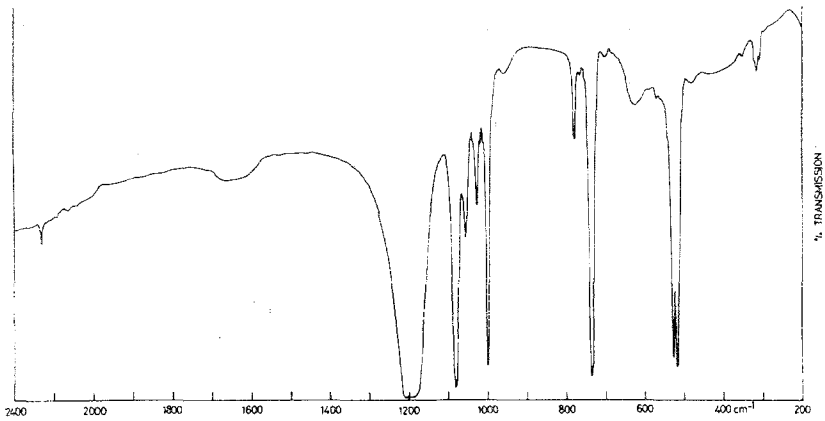
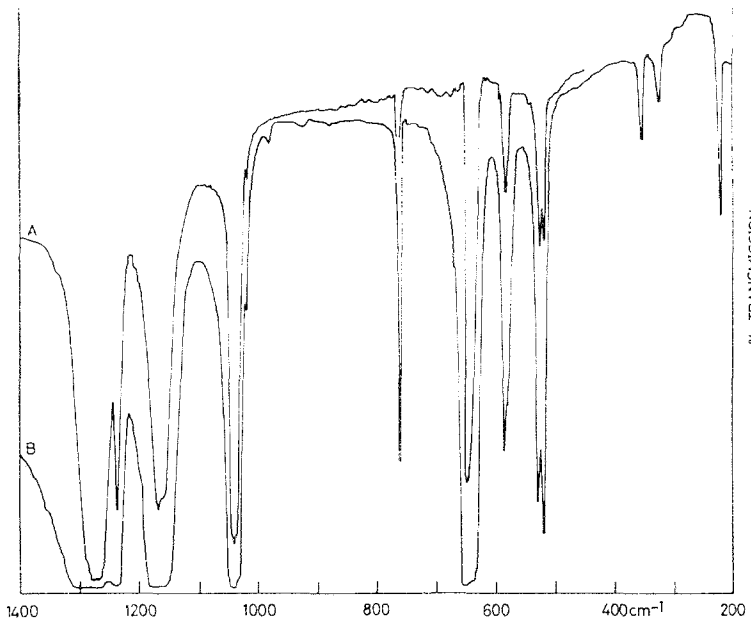
$\text{Ag}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]$ in KBr	$\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ in Nujol	$\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ in CsJ	vorherrschender Charakter
	114 s		
	135 s		ν_9
	182 s	187 s	
	190 w		
	255 m	255 m	} ν_2, ν_8
	272 vw	270 sh	
	352 m	352 m	ν_{12}
413 w	420 w	420 w	ν_1
554 m		548 s	ν_{11}
616 vs	n. u.	629 vs	ν_5
635 m			
799 vs	802 vs	802 vs	ν_7
808 sh	806 vs		
817 sh	813 sh	815 sh	
830 sh	834 m	836 m	ν_3
1066 s	n. u.	1078 vs	ν_4
1247 sh		1225 s	
1259 vs		1253 vs	ν_{10}
1271 m			

Nur für $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ existieren unseres Wissens kristallographische Daten¹². Es kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe Pnma (D_{2h}^{16}) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der direkte Vergleich der Spektren legt auf Grund der Aufspaltungen entarteter und nicht entarteter Schwingungen nahe, daß $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ und $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ einer höhersymmetrischen Punktgruppe als $\text{K}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ und $\text{Rb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ angehören. Ebenso zeigen $\text{Cs}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ und $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ weniger Aufspaltungen als die entsprechenden Na-, K- und Rb-Salze. Röntgenpulveraufnahmen an $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ und $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ergaben keine Hinweise auf eine Isomorphie.

CH_3SO_3^- und CD_3SO_3^-

Die IR-Spektren der verschiedenen Methansulfonate- h_3 werden von Tab. 1, jene der Methansulfonate- d_3 von Tab. 2 sowie Abb. 1 wieder-

¹² J. K. Brandon und I. D. Brown, Canad. J. Chem. **45**, 1385 (1967).

Abb. 1. IR-Spektrum des $Ag[CD_3SO_3]$; CsJ-PreßlingAbb. 2. IR-Spektrum des $Ag[CF_3SO_3]$; A und B CsJ-Preßlinge

gegeben. Die Zuordnung der Spektren schließt sich für das $CH_3SO_3^-$ im Einklang mit der Normalkoordinatenanalyse (NCA) an jene von *Capwell et al.*² an; die Zuordnung der beiden E-Schwingungen δ_{as} und ρSO_3 nach *Gerding* und *Maarsen*³ ist auf Grund der Ergebnisse unserer Berechnungen nicht sinnvoll.

Von den Schwingungen des CD_3SO_3^- lassen sich jene des CSO_3^- -Teiles ($\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$) auf Grund ihrer hohen Intensitäten sicher zuordnen. Bemerkenswert ist im Vergleich mit dem CH_3SO_3^- das unterschiedliche Verhalten der A_1 -Schwingungen bei der Deuterierung: Durch Kopplungsabstoßung mit $\delta_s \text{CH}_3$ wird ν_4 angehoben, während ν_3 und ν_5 abgesenkt werden. Die E-Schwingungen ν_{10} — ν_{12} werden kaum beeinflusst.

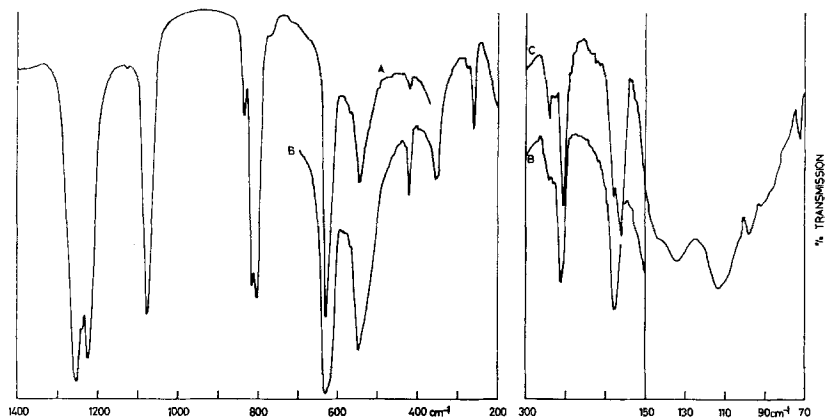


Abb. 3. IR-Spektrum des $\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$; A und B CsJ-Preßlinge, C Verreibung in Nujol. Die Eigenabsorption der Polyäthylen-Fenster bei 73 cm^{-1} ist mit einem Stern markiert

Die Schwingungen des CH_3 - bzw. CD_3 -Teiles sind intensitätsschwach und, abgesehen von ν_1 und ν_7 , in ihrem Gang bei der Deuterierung nicht so sicher zu erkennen. Da keine Polarisationszustände von Raman-Linien bekannt sind, halten wir die auf Grund der *NCA* getroffene Zuordnung in Tab. 2 vorerst für die sicherste.

CF_3SO_3^-

Das Spektrum des CF_3SO_3^- ist wohl ausgebildet (Abb. 2), und das Auffinden der 11 IR-aktiven Schwingungen bereitet keine Schwierigkeiten. Die Zuordnung der SO_3 -Schwingungen ist verhältnismäßig unproblematisch und durch Vergleich mit dem CH_3SO_3^- möglich. Lediglich für $\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ sind sowohl $1270, 1237$ und 1167 cm^{-1} denkbar. Während auf Grund der *NCA* (s. unten) 1237 cm^{-1} am wahrscheinlichsten wäre, entscheidet der Polarisationszustand im Raman-Spektrum gegen diese Zuordnung. In Anbetracht der Intensität und des in den Tab. 6 und 7 aufgezeigten spektralen Überganges von XCF_3 - und CSO_3 -Schwingungen ordnen wir die höhere Frequenz $\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ zu. Die *NCA* erlaubt keine schlüssige Entscheidung dieses Problems, da beide Möglichkeiten von

Tabelle 5. Schwingungen des X_3CYO_3 bei C_{3v} -Symmetrie

Beschreibung	A_1	A_2	E
νCX	ν_1		ν_7
δXCX	}		ν_8
δXCY		ν_2	ν_9
νCY	ν_3		
νYO	ν_4		ν_{10}
δOYO	}		ν_{11}
δCYO		ν_5	ν_{12}
Torsion		ν_6	

Tabelle 6. Grundschnwingungen einiger CF_3 -Verbindungen

	HCF_3^s	DCF_3^s	CF_3Cl^{13}	CF_3Br^{13}	$CF_3(SO_3)^a$	CF_3J^{13}
A_1	1117	1111	1102	1067	1237	1056
A_1	700	695	783	760	760	741
A_1	3038	2262	478	350	320	284
E	1158	1211	1210	1188	1167 ^b	1168
E	508	502	560	548	582	537
E	1377	976	356	305	217	265

^a Diese Arbeit.^b Auf Grund der Normalkoordinatenanalyse (s. Text) ist auch 1270 denkbar, aber weniger wahrscheinlich.Tabelle 7. SO_3C -Schwingungen in substituierten Methansulfonaten

	$SO_3CH_3^-$	$SO_3CD_3^-$	$SO_3CF_3^-$	$SO_3CCl_3^-$
A_1	1043	1081	1043	1078
A_1	771	737	760	836
A_1	555	532	647	629
E	1197	1195	1270 ^a	1253
E	532	523	521	548
E	364	339	351	352

^a Auch 1167 ist denkbar; vgl. Anmerkung zu Tab. 6.

den Erwartungswerten um etwa gleiche Beträge abweichende Valenzkraft- und Wechselwirkungskonstanten erfordern. Die Zuordnung der im Raman-Spektrum bei 993 cm^{-1} beobachteten fraglichen Linie zu $\nu_8 CF_3$ erscheint auf Grund der Rechnungen nicht vertretbar.

Die Schwingungen des CF_3S -Teiles, der dem CF_3Cl nahezu massengleich ist, führen in der Rasse A_1 auf die gleichen Zuordnungsprobleme, wie sie bereits bei anderen CF_3 -Verbindungen zur Genüge diskutiert

wurden (s.¹³ und die dort zitierte Lit.). Es ist zwar leicht, die A_1 - und E-Schwingungen mit Hilfe ihrer Intensitäten, Polarisationszustände und des spektralen Übergangs innerhalb der in Tab. 6 zusammengestellten Reihe zu identifizieren, die nähere Beschreibung ist jedoch nur über die *NCA* möglich. Ähnliches gilt bereits für die wesentlich einfacheren Trifluorhalogenmethane CF_3-X ¹⁴.

Bezüglich der niedrigerenergetischen CF_3S -Deformationsschwingungen verhält sich die SO_3 -Gruppe praktisch starr: Die Frequenzen liegen näher bei CF_3Br oder auch CF_3J als bei CF_3Cl . Ebenso machen sich die CF_3 - wie auch CCl_3 -Gruppen in einer gewissen Störung der A_1-SO_3 -Schwingungen bemerkbar, was Tab. 7 näher erläutert. Der Einfluß auf die entartete Rasse ist geringer, die Mischung der Schwingungscharaktere unbedeutend (s. Tab. 11), so daß eine Beschreibung $\nu_{as} SO_3 - \delta_{as} SO_3 - \rho SO_3$ durchaus gerechtfertigt ist.

Von einer „charakteristischen CS-Schwingung“ zu sprechen, ist bereits auf Grund des spektralen Überganges nach Tab. 7 nicht angebracht. Die Zentralschwingung steht zumindest in den Trihalogenmethylsulfonaten unter dem Einfluß der inneren Schwingungen der CX_3 - und SO_3 -Gruppen.

$CCl_3SO_3^-$

Das Ion $CCl_3SO_3^-$ bereitet hinsichtlich der Deformationsschwingung $\delta_s CCl_3$ (A_1) gewisse Schwierigkeiten. Die *NCA* legt mit sinnvollen Deformationskonstanten diese Frequenz zu ca. 250 cm^{-1} fest, und für $\delta_{as} CCl_3$ (E) bleibt auch nur ein enger Spielraum von $250 \pm 20\text{ cm}^{-1}$. Offensichtlich sind 255 und 270 cm^{-1} die beiden Deformationsschwingungen und 187 sowie 114 cm^{-1} Gitterschwingungen. Die denkbaren Alternativen 270 (A_1), 255 und 186 (E) oder 187 (A_1) und 255 und 135 cm^{-1} (E) erfordern Deformationskonstanten bzw. Wechselwirkungskonstanten, die sich mit den Werten des $HCCl_3$ ⁸ nicht mehr in Einklang bringen lassen.

Normalkoordinatenanalyse

Wir haben für die Ionen $CH_3SO_3^-$, $CD_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $CCl_3SO_3^-$, $CH_3PO_3^{2-}$ und $CD_3PO_3^{2-}$ in den Rassen A_1 und E eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt und hierzu ein Kraftfeld mit den folgenden Kriterien aufgestellt.

Da für die Paare $CH_3SO_3^-/CD_3SO_3^-$ und $CH_3PO_3^{2-}/CD_3PO_3^{2-}$ weder in A_1 noch E genügend unabhängige Frequenzen zur Bestimmung der 15 A_1 - bzw. 21 E-Kraftkonstanten eines GVFF zur Verfügung stehen,

¹³ W. F. Edgell und C. E. May, J. Chem. Physics **22**, 1808 (1954):

¹⁴ A. Ruoff, Privatmitteilung.

Tabelle 8. Angenommene Geometrie für die Ionen X_3C-YO_3
Alle Winkel $109^\circ 28'$

	d CX [Å]	d CY [Å]	d YO [Å]
$CH_3-SO_3^-$	1,09	1,85	1,47
$CF_3-SO_3^-$	1,33	1,85	1,47
$CCl_3-SO_3^-$	1,767	1,85	1,47
$CH_3-PO_3^{2-}$	1,09	1,826	1,56

Tabelle 9. Nicht abstandsnormierte Symmetriekraftkonstanten
von $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $CCl_3SO_3^-$ und $CH_3PO_3^{2-}$

F_{ij}	$CH_3SO_3^-$	$CF_3SO_3^-$	$CCl_3SO_3^-$	$CH_3PO_3^{2-}$	
F_{11}^a	5,0 ^b	8,24	4,05	4,95	
F_{12}	0	0,3	0,23	0	
F_{13}	0,1	0,4	0,7	0,1	
F_{22}	0,552	1,34	1,35	0,524	
F_{23}	— 0,35	— 0,25	— 0,4	— 0,35	
F_{24}	— 0,2	0	0	— 0,1	
F_{25}	— 0,05	0	0	— 0,05	
F_{33}	3,7	3,75	3,0	3,62	
F_{34}	0,3	0,4	0,25	0,3	
F_{35}	— 0,35	— 0,3	— 0,3	— 0,3	
F_{44}	8,6	8,71	9,05	7,15	
F_{45}	0,3	0,4	0,15	0,2	
F_{55}	1,88	1,97	1,86	1,63	
		I	II		
F_{77}	4,95	5,1	6,0	2,35	4,8
F_{78}	— 0,15	— 0,7	— 0,7	— 0,18	— 0,15
F_{79}	0,15	0,7	0,7	0,18	0,15
F_{712}	0,1	0	0	0,2	0,1
F_{88}	0,495	1,57	1,57	1,24	0,48
F_{89}	0,01	— 0,2	— 0,2	0,26	0,07
F_{99}	0,65	0,89	0,89	0,69	0,548
F_{910}	0,1	0,2	0,2	0	0,1
F_{912}	0,08	0,08	0,08	0,15	0,1
F_{1010}	7,49	8,6	7,25	8,23	5,85
F_{1011}	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2
F_{1012}	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
F_{1111}	2,16	2,07	2,07	2,23	1,81
F_{1112}	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2
F_{1212}	1,23	1,19	1,19	1,29	1,20

^a $F_{14}, F_{15}, F_{710}, F_{711}, F_{810}, F_{811}, F_{812}$ und $F_{911} = 0$.^b F_r in mdyn/Å, $F_{r\alpha}$ in mdyn, F_α in mdyn · Å.

wurden mit Ausnahme von F_{34} und F_{45} alle F_{ij} null gesetzt, deren korrespondierende G_{ij} ebenfalls null sind. Ebenso wurden F_{812} und

$F_{9,11} = 0$ angenommen. Damit reduzieren sich die F-Matrizen auf 13 Glieder in A_1 und 15 in E.

Im einzelnen haben wir nach der *Wilsonschen* FG-Matrix-Methode¹⁵ mit der in Tab. 8 beschriebenen Geometrie (s. hierzu¹² und¹⁶), F- und G-Matrizen nach *Clark* und *Weber*¹⁷ und einem von *R. Mattes*, Münster, geschriebenen Programm gerechnet.

Für die CH_3/CD_3 -Verbindungen wurden für den CH_3S - bzw. CH_3P -Teil als Ausgangslösungen die HOFF-Typ-Kraftkonstantenblöcke der Methylhalogenide¹⁸ übernommen, für den SO_3 - bzw. PO_3 -Teil vom SO_4^{2-} und PO_4^{3-} abgeleitete Kraftkonstanten¹⁹ vorgegeben und nach dem Verfahren sinnvoller Potentialenergieverteilung²⁰ mit Hilfe der Kopplungsglieder zwischen CH_3/CD_3 und SO_3/PO_3 sowie durch geringfügige Variation der Hauptdiagonalelemente an die beobachteten Frequenzen angepaßt. Mit den Kriterien richtiger Wiedergabe der beobachteten Verschiebung der SO_3 - bzw. PO_3 -Schwingungen bei der Deuterierung, ähnlichen Nebendiagonalelementen für CH_3SO_3^- und $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}$ sowie der möglichst gleichmäßigen Abwälzung der Anharmonizitätsdifferenzen zwischen CH_3 - und CD_3 -Schwingungen auf die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe resultierte das in Tab. 9 wiedergegebene Kraftfeld. Hiermit berechnen sich die in Tab. 10 mit den Meßergebnissen zusammengestellten Frequenzen.

Für CF_3SO_3^- und $\text{CCl}_3\text{SO}_3^-$ wurden für die Ausgangslösung die Kraftkonstanten des CSO_3 -Teiles vom CH_3SO_3^- entlehnt und für den CF_3 - bzw. CCl_3 -Teil mit jenen des CF_4 ⁷ und HCCl_3 ⁸, die über Isotopendaten und ξ -Konstanten zuverlässig fixiert sind, kombiniert und dann wie oben beschrieben an die Meßergebnisse angepaßt. Da die beobachteten Frequenzen sowieso kationenabhängig sind, wurden die Rechnungen nur bis zu einer sinnvollen Grenze an die Meßergebnisse angenähert.

Anders als bei CF_3SO_3^- und $\text{CCl}_3\text{SO}_3^-$ dominiert bei den CH_3 - bzw. CD_3 -Verbindungen (mit der Ausnahme der Mischung von ν_2 mit ν_4 in den CD_3 -Verbindungen) eine einzige Koordinate. Insgesamt sind die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Frequenzen beim Paar $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}/\text{CD}_3\text{PO}_3^{2-}$ größer, da einige Frequenzen unsicher sind.

Die Kraftfelder von CF_3SO_3^- und $\text{CCl}_3\text{SO}_3^-$ sind mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die der Methylverbindungen, da keine Isotopen-

¹⁵ E. B. Wilson, jr., J. C. Decius und P. C. Cross, „Molec. Vibrations“, New York 1955.

¹⁶ I. V. Alekseev, J. Strukt. Chim. [russ.] **8**, 532 (1967).

¹⁷ E. A. Clark und A. Weber, J. Chem. Physics **45**, 1759 (1966); in der Fußnote zu Tab. 1 sind ϵ_e und ϵ_o zu vertauschen.

¹⁸ J. Aldous und I. M. Mills, Spectrochim. Acta **19**, 1567 (1963).

¹⁹ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Berlin 1966.

²⁰ H. J. Becher, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 156 (1968).

Tabelle 10. Beobachtete und berechnete Grundschiebungen und vorherrschende Koordinaten von $CH_3SO_3^-$, $CD_3SO_3^-$, $CH_3PO_3^{2-}$ und $CD_3PO_3^{2-}$

$CH_3SO_3^-$		$CD_3SO_3^-$		$CH_3PO_3^{2-}$		$CD_3PO_3^{2-}$		Beschreibung
beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	
2947	2944	2144	2117	2921	2929	2142	2106	ν_1
1345	1345	997	998	1303	1304	1035	1013	ν_2 ($CD_3: \nu_2 + \nu_4$)
771	770	737	743	752	753	720	719	ν_3
1043	1042	1081	1079	975	976	972	964	ν_4 ($CD_3: \nu_4 + \nu_2$)
555	555	532	530	498	495	483	478	ν_5
3031	3030	2276	2243	2983	2981	2225	2207	ν_7
1423	1420	1026	1024	1425	1427	1035	1022	ν_8
978/965	971	784/750	760	875	875	709?	690	ν_9
1197	1197	1195	1195	1060	1060	1060	1059	ν_{10}
532	534	523	531	510	510	510	504	ν_{11}
364	365	339	336	335	336	320	305	ν_{12}

daten zur Verfügung stehen, andererseits in der Rasse E des CF_3SO_3^- zwei Zuordnungen denkbar sind, die beide in den Tab. 9 und 11 berücksichtigt sind.

Die Potentialenergieverteilung für die Rasse A_1 des CF_3SO_3^- zeigt deutlich die Mischung der Koordinaten in den SCF_3 -Schwingungen auf; dies gilt mit Einschränkungen auch für das $\text{CCl}_3\text{SO}_3^-$. Die Unsicherheit des Kraftfeldes bezieht sich in erster Linie auf F_{11} , F_{22} , F_{33} , F_{13} und F_{23} . Durch geringfügige Variation der Nebendiagonalelemente lassen sich die beobachteten Frequenzen auch mit wesentlich abweichenden Werten für F_{33} wiedergeben. Dies ist für CH_3 - und CD_3 -Verbindungen nicht der Fall.

Es scheint uns vorläufig aussichtslos, aus den Schwingungsspektren Rückschlüsse auf die CS-Bindung in Trihalogenmethansulfonaten ziehen zu wollen. Dagegen glauben wir wohl, daß die in Tab. 12 zusammengestellten Valenzkraft- und Wechselwirkungskonstanten sinnvoll sind und die Möglichkeit zu einem Vergleich mit SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_4 , CF_4 und HCCl_3 bieten.

Diskussion

Die Kraftfelder von CH_3SO_3^- und $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}$ weisen gegenüber früheren Rechnungen^{3, 5} (s. Tab. 13) wesentliche Vorzüge auf. Einmal sind die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen einbezogen, des weiteren werden die Isotopenverschiebungen bei der Deuterierung richtig wiedergegeben und die Kopplungen zwischen CH_3Y - und CYO_3 -Teil bewältigt. Darüber hinaus sind die Kraftfelder für CH_3SO_3^- und $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}$ ähnlich, während jene von *Gerding* et al.^{3, 5} z. B. in F_{34} und F_{45} deutlich voneinander abweichen. Schließlich erscheinen unsere Werte für $F_{11\ 11}$ und $F_{12\ 12}$ auf Grund der umgekehrten Zuordnung wesentlich sinnvoller: $F_{11\ 11}$ ($f\ \text{OYO} - f\ \text{O'YO}$) liegt nahe bei den Werten von SO_4^{2-} (2,07) bzw. PO_4^{3-} (1,90 mdyn · Å)²¹. Alle SO- und in geringerem Maße auch die PO-Valenzkraftkonstanten sind über die Werte von SO_4^{2-} (7,15) bzw. PO_4^{3-} (6,16 mdyn/Å)¹⁹ angehoben. Gegenüber CH_3SO_3^- bewirkt die Trihalogenmethyl-Gruppe eine Verstärkung der SO-Bindung. Während $f\ \text{CCl}$ im $\text{CCl}_3\text{SO}_3^-$ dem HCCl_3 entspricht, wird die CF-Kraftkonstante des CF_4 von der des CF_3SO_3^- wesentlich unterschritten.

Von einer gewissen Problematik bleiben die Kraftkonstanten des CF_3SO_3^- . Gibt man für F_{78} den Wert des CF_4 (0,90 mdyn) vor, so erhöht sich zwar $f\ \text{CF}$ auf 6,52 mdyn/Å ($f\ \text{CF}/f\ \text{CF}'$ 0,82 mdyn/Å), doch erscheint uns das Kraftfeld aus Tab. 9 auf Grund der Abhängigkeit des Nebendiagonalgliedes F_{78} von F_{77} und F_{88} ²⁰ sowie auf Grund der Potentialenergieverteilung sinnvoller.

Insgesamt kann gesagt werden, daß die Normalkoordinatenanalyse eine genaue und weitgehend sichere Beschreibung und Zuordnung aller

²¹ H. Siebert, Z. anorg. allgem. Chem. **275**, 225 (1954).

Tabelle 11. Beobachtete und berechnete A₁- und E-Schwingungen von $CF_3SO_3^-$ und $CCl_3SO_3^-$ und ihre angenäherte Beschreibung

$CF_3SO_3^-$		Beschreibung ^a		$CCl_3SO_3^-$		Beschreibung	
beob.	ber.			beob.	ber.		
1237	1238	58 F ₁₁ , 32 F ₂₂ , 32 F ₃₃		420	422	63 F ₁₁ , 11 F ₂₂ , 8 F ₃₃	
760	763	37 F ₁₁ , 27 F ₃₃ , 18 F ₂₂		836	836	69 F ₃₃ , 44 F ₂₂ , 36 F ₁₁	
320	326	40 F ₃₃ , 32 F ₂₂ , 14 F ₅₅		255/270	246	48 F ₂₂ , 27 F ₃₃ , 7 F ₅₅	
1043	1039	98 F ₄₄		1078	1075	94 F ₄₄ , 6 F ₅₅	
647	646	68 F ₅₅ , 21 F ₂₂		629	635	80 F ₅₅ , 7 F ₁₁	
beob.	ber.	ber.	Beschreibung	beob.	ber.	Beschreibung	
1167	1164	1270	1268	802	804	82 F ₇₇ , 22 F ₈₈ , 14 F _{12 12}	
582	580	582	583	255/270	255	83 F ₈₈ , 6 F ₇₇	
217	217	217	217	135	133	98 F ₉₉ , 23 F _{12 12}	
1270	1267	1167	1171	1253	1254	90 F _{10 10} , 10 F _{11 11}	
525	525	525	522	548	544	87 F _{11 11} , 9 F _{10 10}	
351	357	351	357	352	348	64 F _{12 12} , 15 F ₇₇	
beob.	ber.	beob.	Beschreibung	beob.	ber.	Beschreibung	

^a $V_k = F_{dia} \cdot L_{ik}^2 \cdot 100 / \sum_{ij} F_{ij} \cdot L_{ik} \cdot L_{jk}$

Tabelle 12. Vergleich von Valenzkraft-, Deformations- und Wechselwirkungskonstanten (in modyn/Å, abstandsnormiert)

	CH ₄ ¹⁰	CF ₄ ⁷	HCCl ₃ ⁸	CH ₃ SO ₃ ⁻	I CF ₃ SO ₃ ⁻	II	CCl ₃ SO ₃ ⁻	CH ₃ PO ₃ ²⁻
f CY	—	—	—	3,7	6,15	3,75	3,0	3,62
f CX	4,95	7,32	3,06	4,97	—	—	2,92	4,85
f CX/CX'	0,03	0,64	0,64	0,02	1,05	0,75	0,57	0,05
f YO	—	—	—	7,86	8,64	7,74	8,50	6,32
f YO/YO'	—	—	—	0,37	0,04	0,49	0,27	0,47
f XCX — f XCX'/XCX	0,44 ^a	0,84 ^a	0,39	0,42	0,89	0,89	0,40	0,40
f OYO — f OYO'/OYO	—	—	—	1,00	0,96	0,96	1,03	0,74

^a f XCX'/XCX' = 0.

Schwingungen ermöglicht. Für eine Umstellung der Zuordnung ist für alle Spektren praktisch kein Spielraum gegeben, wenn man ein Kraftfeld benutzt, das die an verwandten Molekülen und Ionen gewonnenen Erfahrungen beinhaltet.

Tabelle 13. Vergleich von CSO_3^- - und CPO_3^- -Kraftkonstanten für $CH_3SO_3^-$ und $CH_3PO_3^{2-}$; Benennung wie in Tab. 9

F_{ij}	$CH_3SO_3^-$		$CH_3PO_3^{2-}$	
	diese Arbeit	nach ^a	diese Arbeit	nach ⁵
$F_{3\ 3}^a$	3,7	3,268 ₈	3,62	2,9701
$F_{3\ 4}$	0,3	0,08975	0,3	0,6511
$F_{3\ 5}$	— 0,35	— 0,2336	— 0,3	— 0,2899
$F_{4\ 4}$	8,6	8,388 ₄	7,15	7,56
$F_{4\ 5}$	0,3	0,28	0,2	0,03728
$F_{5\ 5}$	1,88	1,819	1,63	1,715
$F_{10\ 10}$	7,49	7,443 ₈	5,85	6,04
$F_{10\ 11}$	— 0,2	0,2848	— 0,2	0
$F_{10\ 12}$	0,2	0,0854	0,1	0
$F_{11\ 11}$	2,16	0,9797	1,81	1,602
$F_{11\ 12}$	— 0,2	0,447 ₆	— 0,2	0
$F_{12\ 12}$	1,23	1,781 ₆	1,20	1,512

^a $F_{3\ 3}$, $F_{3\ 4}$, $F_{4\ 4}$, $F_{10\ 10}$ in $\text{mdyn}/\text{Å}$, $F_{3\ 5}$, $F_{4\ 5}$, $F_{10\ 11}$, $F_{10\ 12}$ in mdyn , $F_{5\ 5}$, $F_{11\ 11}$, $F_{11\ 12}$ und $F_{12\ 12}$ in $\text{mdyn} \cdot \text{Å}$.

Die Kraftkonstanten selbst liegen auf der Linie von Berechnungen an ähnlichen Systemen²², die eine Abhängigkeit der Summe der Bindungsgrade eines Zentralatoms wie S und P von Ionenladung, induktivem Effekt der Substituenten und anderen Größen nachgewiesen haben.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. *A. Haas*, Göttingen, für die Überlassung von $Ag[CF_3SO_3]$ und CCl_3SCl , Herrn Dr. *F. Höfler*, Graz, für die Aufnahme eines Raman-Spektrums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln und ein Stipendium an *K. B.*

²² *J. Goubeau*, *Angew. Chem.* **78**, 565 (1966); **81**, 343 (1969).