

## 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 bekannt<sup>1-3</sup>, das Schwingungsspektrum des  $CD_3SO_3^-$  wurde jedoch noch nicht unter-

<sup>1</sup> 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).

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

<sup>3</sup> 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 bekannt<sup>4</sup>.

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  $\nu_s$  und  $\delta_s$   $CF_3$  bzw.  $CCl_3$  ausgesetzt, abgesehen von den Wechselwirkungen mit  $\nu_s$  und  $\delta_s$   $SO_3$ . Aus diesem Grunde sind auch die bisherigen Fünfmassenmodell-Rechnungen am  $CH_3SO_3^-$ <sup>3</sup> und analog am  $CH_3PO_3^{2-}$ <sup>5</sup> 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.<sup>5, 6</sup>) ein einheitliches Kraftfeld aufgestellt, das im  $CF_3$ S- und  $CCl_3$ S-Teil mit den exakten Daten des  $CF_4$ <sup>7</sup> und  $HCCl_3$ <sup>8</sup> 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.

<sup>4</sup> 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.

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

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

<sup>7</sup> A. Ruoff, Spectrochim. Acta **23 A**, 2421 (1967).

<sup>8</sup> A. Ruoff und H. Bürger, Spectrochim. Acta, im Druck.

$\text{Cs}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$  wurde durch Zugabe der stöchiometrischen Menge  $\text{CsBr}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer wäßrigen Lösung des Silbersalzes, Abfiltrieren von  $\text{AgBr}$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ , Abfiltrieren des gebildeten  $\text{AgCl}$  und des überschüss.  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Eindampfen der Lösung. Das  $\text{CD}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Douglas* und *Johnson*<sup>9</sup> durch Einwirkung von  $\text{Cl}_2$  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 nach<sup>10</sup> aus  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , das durch Oxydation von  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  nach<sup>11</sup> 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  $200\text{ cm}^{-1}$  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  $2000\text{ cm}^{-1}$  beträgt  $\pm 1\text{—}2\text{ cm}^{-1}$ . 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  $\text{X}_3\text{C—YO}_3$  besitzt bei Fixierung der  $\text{X}_3\text{C-}$  gegenüber den  $\text{YO}_3$ -Gruppen in allgemeiner Lage  $\text{C}_3$ -Symmetrie, bei Drehbarkeit um die  $\text{CY}$ -Achse oder Fixierung in einer speziellen Lage (ekliptisch oder gestaffelt)  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie. In beiden Fällen erwartet man 6 A- und 6 E-Schwingungen; bei  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie zerfällt A in 5  $\text{A}_1$  und die IR- und Raman-verbotene Torsion in  $\text{A}_2$ . Da keine Hinweise auf eine mögliche Beobachtbarkeit der Torsionsschwingung vorliegen, wird im folgenden von  $\text{C}_{3v}$ -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  $\text{A}_1$ - 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  $\text{Ag}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]$

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

<sup>10</sup> *H. Kolbe*, *Ann. Chem. Pharm.* **54**, 145 (1845).

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

Tabelle 1. Infrarot-Spektren von Methansulfonaten-hg

Ag[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in Nujol bzw. Triphen	Ag[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in KBr	Ag[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in KJ	Ag[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in RbJ	Ag[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in CsJ	Cs[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in Nujol	Cs[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in CsJ	Zu- ordnung
167 m			345 sh	349 m			τ
<b>364</b> s <sup>a</sup>		~ 360 mb	360 sh 366 m	365 w		351 w	ν <sub>12</sub>
520 s	518 w	522 m	524 w		527 s		
<b>532</b> s	~ 525 sh	537 m	535 sh	534 s	532 s	533 s	ν <sub>11</sub>
	535 s	546 w	539 s	538 s		537 s	
<b>555</b> s	548 w	560 s	565 s	562 s	561 s	561 s	ν <sub>5</sub>
	558 sb	566 s					
<b>771</b> s	768 s	773 m	777 sh	778 s	779 m	780 s	ν <sub>3</sub>
	780 s	782 m	782 s				
<b>965</b> w	963 w	966 vw	969 vw		978 mb		ν <sub>9</sub>
<b>978</b> w	977 w	980 vw	982 vw				
	1028 wb		1027 sh				
<b>1043</b> vs	1048 sh	1052 sh	1048 s	1044 vs	1054 m	1046 vs	ν <sub>4</sub>
	1053 s	1059 s	1057 m				
		1072 m	1075 m				
1141 w	1128 wb		1134 wb				
<b>1197</b> vs	1200 vsb	1196 vsb	~ 1200 vsb	~ 1200 vsb	~ 1200 vsb	~ 1200 vsb	ν <sub>10</sub>
1327 m	1323 sh	1327 w	1324 w	1324 w		1325 w	
<b>1345</b> m	1339 w		1344 w	1344 w		1348 w	ν <sub>2</sub>
<b>1423</b> w	1415 w	1418 w		1423 vw			ν <sub>8</sub>
1442 w	1433 vw		1438 vw				
<b>2947</b> vw	2942 vw	2941 vw	2942 vw	2945 vw		1486 vw	ν <sub>1</sub>
3020 } m	3026 } w	~ 3020 vw	3027 vw	3025 w		n. u.	
<b>3031</b> } m	3033 } w	3038 vw	3036 w				ν <sub>7</sub>

<sup>a</sup> Auf die fett gedruckten Werte bezieht sich die Normalkoordinatenanalyse.

Tabelle 2. Infrarot-Spektren von Methansulfonaten-d<sub>3</sub>

Ag[CD <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in Nujol	Ag[CD <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in NaBr	Ag[CD <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in KBr	Ag[CD <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in KJ	Ag[CD <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in RbJ	Ag[CD <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] in CsJ	Zuordnung
<b>339</b> m			318 w		317 m	v <sub>12</sub>
508 m		511 m		512 w		
519 s		517 s	523 sh	523 m		
<b>523</b> s		526 s	527 s	528 s	518 s	v <sub>11</sub>
<b>532</b> m		535 sh	535 s	539 s	527 s	v <sub>5</sub>
<b>737</b> s		735 s	741 s		735 s	v <sub>3</sub>
<b>750</b> w	757 s	747 s	748 s	747 s		
			755 s			
<b>784</b> w	784 w	783 w	778 w	773 w	778 w	v <sub>9</sub>
			784 w	783 sh	999 s	
<b>997</b> s		994 m				
1013 w		1010 s	1012 s	1010 s		v <sub>2</sub>
<b>1026</b> m	1020 s	1023 m	1021 m	1027 m	1027 w	
1041 w		1038 w	1030 vw			v <sub>8</sub>
			1070 vw	1066 w	1055 w	
<b>1081</b> s	1110 s	1089 sh		1090 <sup>s</sup>	1080 s	v <sub>4</sub>
1089 w		1098 s	1095 s	1096 <sup>s</sup>		
1135 s		1135 wb				
1181 <sup>vs</sup>	~ 1200 vsb	1205 vsb	~ 1200 vsb	~ 1197 vsb	~ 1200 vsb	{ v <sub>10</sub>
<b>1195</b> } <sup>vs</sup>	~ 1260 w	1243 w		1239 m		{ v <sub>1</sub>
				2138 vw		
				2277 vw		{ v <sub>7</sub>
2268 <sup>w</sup>		2270 <sup>w</sup>	2144 w		2264 w	
<b>2276</b> } <sup>w</sup>		2278 <sup>w</sup>	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	$\nu_9$
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	$\nu_{12}$
521 s		521 w	520 s	524 s	517 } s	516 } s	515 } s	$\nu_{11}$
					525 } s	526 } s	525 } s	
582 m	582 w	583 m	585 m	585 m	577 } s	578 sh	579 sh	$\nu_8$
646 vs	635 sp	648 s	649 vsb	652 vsb	584 } s	581 s	582 m	
676 s					647 s	647 s	647 s	$\nu_5$
					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	$\nu_4$
			1034 } vs	1036 } vs				
				1039 vs				
1175 sb		1177 vs	1183 s	1185 s	1152 } s	1167 s	1167 s	$\nu_{10}$
		1194 sh			1177 } s			
	1237 wp	1236 s			1238 s	1236 s	1237 s	$\nu_1$
		1265 vs	1265 vsb	1268 vsb	1270 vsb	1265 vsb	~ 1270 vsb	$\nu_7$
~ 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  $\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ 

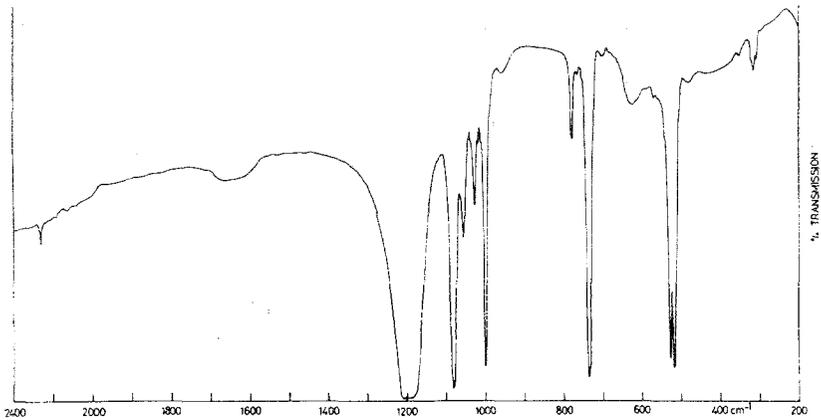
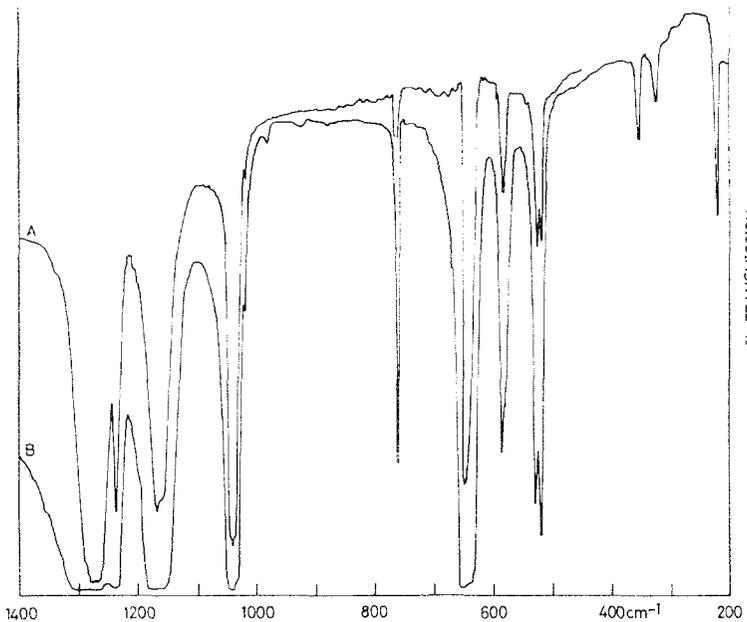
$\text{Ag}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]$ in KBr	$\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ in Nujol	$\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ in CsJ	vorherrschender Charakter
	114 s		
	<b>135 s</b>		$\nu_9$
	182 s	187 s	
	190 w		
	255 m	<b>255 m</b>	} $\nu_2, \nu_8$
	272 vw	<b>270 sh</b>	
	352 m	<b>352 m</b>	$\nu_{12}$
413 w	420 w	<b>420 w</b>	$\nu_1$
554 m		<b>548 s</b>	$\nu_{11}$
616 vs	n. u.	<b>629 vs</b>	$\nu_5$
635 m			
799 vs	802 vs	<b>802 vs</b>	$\nu_7$
808 sh	806 vs		
817 sh	813 sh	815 sh	
830 sh	834 m	<b>836 m</b>	$\nu_3$
1066 s	n. u.	<b>1078 vs</b>	$\nu_4$
1247 sh		1225 s	
1259 vs		<b>1253 vs</b>	$\nu_{10}$
1271 m			

Nur für  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{SO}_3]$  existieren unseres Wissens kristallographische Daten<sup>12</sup>. 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.

#### $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ und $\text{CD}_3\text{SO}_3^-$

Die IR-Spektren der verschiedenen Methansulfonate- $\text{h}_3$  werden von Tab. 1, jene der Methansulfonate- $\text{d}_3$  von Tab. 2 sowie Abb. 1 wieder-

<sup>12</sup> 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.*<sup>2</sup> an; die Zuordnung der beiden E-Schwingungen  $\delta_{as}$  und  $\rho SO_3$  nach *Gerding* und *Maarsen*<sup>3</sup> ist auf Grund der Ergebnisse unserer Berechnungen nicht sinnvoll.

Von den Schwingungen des  $\text{CD}_3\text{SO}_3^-$  lassen sich jene des  $\text{CSO}_3^-$ -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  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  das unterschiedliche Verhalten der  $A_1$ -Schwingungen bei der Deuterierung: Durch Kopplungsabstoßung mit  $\delta_s \text{CH}_3$  wird  $\nu_4$  angehoben, während  $\nu_3$  und  $\nu_5$  abgesenkt werden. Die E-Schwingungen  $\nu_{10}$ — $\nu_{12}$  werden kaum beeinflusst.

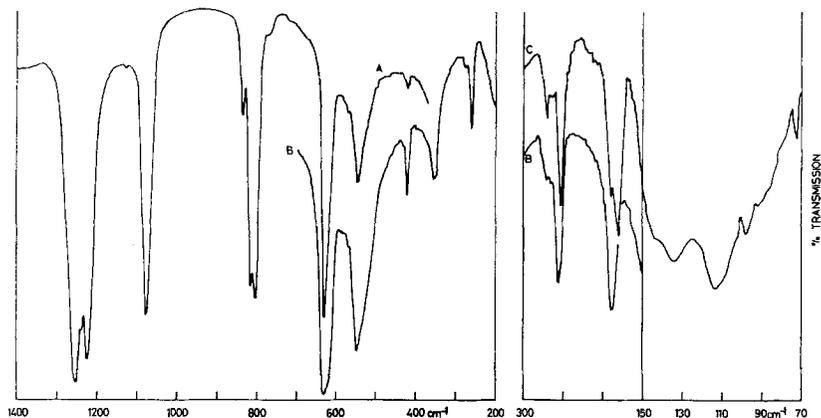


Abb. 3. IR-Spektrum des  $\text{Ba}[\text{CCl}_3\text{SO}_3]_2$ ; A und B CsJ-Preßlinge, C Verreibung in Nujol. Die Eigenabsorption der Polyäthylen-Fenster bei  $73 \text{ cm}^{-1}$  ist mit einem Stern markiert

Die Schwingungen des  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CD}_3$ -Teiles sind intensitätsschwach und, abgesehen von  $\nu_1$  und  $\nu_7$ , 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.

### $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Das Spektrum des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ist wohl ausgebildet (Abb. 2), und das Auffinden der 11 IR-aktiven Schwingungen bereitet keine Schwierigkeiten. Die Zuordnung der  $\text{SO}_3$ -Schwingungen ist verhältnismäßig unproblematisch und durch Vergleich mit dem  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  möglich. Lediglich für  $\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$  sind sowohl  $1270, 1237$  und  $1167 \text{ cm}^{-1}$  denkbar. Während auf Grund der *NCA* (s. unten)  $1237 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{XCF}_3$ - und  $\text{CSO}_3$ -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
$\nu$ CX	$\nu_1$		$\nu_7$
$\delta$ XCX	}		$\nu_8$
$\delta$ XCY		$\nu_2$	$\nu_9$
$\nu$ CY	$\nu_3$		
$\nu$ YO	$\nu_4$		$\nu_{10}$
$\delta$ OYO	}		$\nu_{11}$
$\delta$ CYO		$\nu_5$	$\nu_{12}$
Torsion		$\nu_6$	

Tabelle 6. Grundschiwingungen 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 <sup>b</sup>	1168
E	508	502	560	548	582	537
E	1377	976	356	305	217	265

<sup>a</sup> Diese Arbeit.<sup>b</sup> 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 <sup>a</sup>	1253
E	532	523	521	548
E	364	339	351	352

<sup>a</sup> 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  $993\text{ cm}^{-1}$  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.<sup>13</sup> 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  $CF_3-X$ <sup>14</sup>.

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.  $250\text{ cm}^{-1}$  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  $270\text{ cm}^{-1}$  die beiden Deformationsschwingungen und  $187$  sowie  $114\text{ cm}^{-1}$  Gitterschwingungen. Die denkbaren Alternativen  $270$  ( $A_1$ ),  $255$  und  $186$  (E) oder  $187$  ( $A_1$ ) und  $255$  und  $135\text{ cm}^{-1}$  (E) erfordern Deformationskonstanten bzw. Wechselwirkungskonstanten, die sich mit den Werten des  $HCCl_3$ <sup>8</sup> 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,

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

<sup>14</sup> 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  $CH_3PO_3^{2-}$ 

$F_{ij}$	$CH_3SO_3^-$	$CF_3SO_3^-$	$CCl_3SO_3^-$	$CH_3PO_3^{2-}$	
$F_{1\ 1}^a$	5,0 <sup>b</sup>	8,24	4,05	4,95	
$F_{1\ 2}$	0	0,3	0,23	0	
$F_{1\ 3}$	0,1	0,4	0,7	0,1	
$F_{2\ 2}$	0,552	1,34	1,35	0,524	
$F_{2\ 3}$	— 0,35	— 0,25	— 0,4	— 0,35	
$F_{2\ 4}$	— 0,2	0	0	— 0,1	
$F_{2\ 5}$	— 0,05	0	0	— 0,05	
$F_{3\ 3}$	3,7	3,75	3,0	3,62	
$F_{3\ 4}$	0,3	0,4	0,25	0,3	
$F_{3\ 5}$	— 0,35	— 0,3	— 0,3	— 0,3	
$F_{4\ 4}$	8,6	8,71	9,05	7,15	
$F_{4\ 5}$	0,3	0,4	0,15	0,2	
$F_{5\ 5}$	1,88	1,97	1,86	1,63	
		I	II		
$F_{7\ 7}$	4,95	5,1	6,0	2,35	4,8
$F_{7\ 8}$	— 0,15	— 0,7	— 0,7	— 0,18	— 0,15
$F_{7\ 9}$	0,15	0,7	0,7	0,18	0,15
$F_{7\ 12}$	0,1	0	0	0,2	0,1
$F_{8\ 8}$	0,495	1,57	1,57	1,24	0,48
$F_{8\ 9}$	0,01	— 0,2	— 0,2	0,26	0,07
$F_{9\ 9}$	0,65	0,89	0,89	0,69	0,548
$F_{9\ 10}$	0,1	0,2	0,2	0	0,1
$F_{9\ 12}$	0,08	0,08	0,08	0,15	0,1
$F_{10\ 10}$	7,49	8,6	7,25	8,23	5,85
$F_{10\ 11}$	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2
$F_{10\ 12}$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
$F_{11\ 11}$	2,16	2,07	2,07	2,23	1,81
$F_{11\ 12}$	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2
$F_{12\ 12}$	1,23	1,19	1,19	1,29	1,20

<sup>a</sup>  $F_{1\ 4}, F_{1\ 5}, F_{7\ 10}, F_{7\ 11}, F_{8\ 10}, F_{8\ 11}, F_{8\ 12}$  und  $F_{9\ 11} = 0$ .

<sup>b</sup>  $F_r$  in mdyn/Å,  $F_{r\alpha}$  in mdyn,  $F_\alpha$  in mdyn · Å.

wurden mit Ausnahme von  $F_{3\ 4}$  und  $F_{4\ 5}$  alle  $F_{ij}$  null gesetzt, deren korrespondierende  $G_{ij}$  ebenfalls null sind. Ebenso wurden  $F_{8\ 12}$  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 *Wilson*schen FG-Matrix-Methode<sup>15</sup> mit der in Tab. 8 beschriebenen Geometrie (s. hierzu<sup>12</sup> und<sup>16</sup>), F- und G-Matrizen nach *Clark* und *Weber*<sup>17</sup> 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 Methylhalogenide<sup>18</sup> übernommen, für den  $SO_3$ - bzw.  $PO_3$ -Teil vom  $SO_4^{2-}$  und  $PO_4^{3-}$  abgeleitete Kraftkonstanten<sup>19</sup> vorgegeben und nach dem Verfahren sinnvoller Potentialenergieverteilung<sup>20</sup> 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  $CH_3PO_3^{2-}$  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  $CCl_3SO_3^-$  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  $CF_4$ <sup>7</sup> und  $HCCl_3$ <sup>8</sup>, die über Isotopendaten und  $\xi$ -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  $CCl_3SO_3^-$  dominiert bei den  $CH_3$ - bzw.  $CD_3$ -Verbindungen (mit der Ausnahme der Mischung von  $\nu_2$  mit  $\nu_4$  in den  $CD_3$ -Verbindungen) eine einzige Koordinate. Insgesamt sind die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Frequenzen beim Paar  $CH_3PO_3^{2-}/CD_3PO_3^{2-}$  größer, da einige Frequenzen unsicher sind.

Die Kraftfelder von  $CF_3SO_3^-$  und  $CCl_3SO_3^-$  sind mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die der Methylverbindungen, da keine Isotopen-

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

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

<sup>17</sup> E. A. Clark und A. Weber, J. Chem. Physics **45**, 1759 (1966); in der Fußnote zu Tab. 1 sind  $\epsilon_e$  und  $\epsilon_o$  zu vertauschen.

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

<sup>19</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Berlin 1966.

<sup>20</sup> 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	$\nu_1$
1345	1345	997	998	1303	1304	1035	1013	$\nu_2$ ( $CD_3: \nu_2 + \nu_4$ )
771	770	737	743	752	753	720	719	$\nu_3$
1043	1042	1081	1079	975	976	972	964	$\nu_4$ ( $CD_3: \nu_4 + \nu_2$ )
555	555	532	530	498	495	483	478	$\nu_5$
3031	3030	2276	2243	2983	2981	2225	2207	$\nu_7$
1423	1420	1026	1024	1425	1427	1035	1022	$\nu_8$
978/965	971	784/750	760	875	875	709?	690	$\nu_9$
1197	1197	1195	1195	1060	1060	1060	1059	$\nu_{10}$
532	534	523	531	510	510	510	504	$\nu_{11}$
364	365	339	336	335	336	320	305	$\nu_{12}$

daten zur Verfügung stehen, andererseits in der Rasse E des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  zwei Zuordnungen denkbar sind, die beide in den Tab. 9 und 11 berücksichtigt sind.

Die Potentialenergieverteilung für die Rasse  $A_1$  des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  zeigt deutlich die Mischung der Koordinaten in den  $\text{SCF}_3$ -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  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CD}_3$ -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  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$  und  $\text{HCCl}_3$  bieten.

### Diskussion

Die Kraftfelder von  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  und  $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}$  weisen gegenüber früheren Rechnungen<sup>3, 5</sup> (s. Tab. 13) wesentliche Vorzüge auf. Einmal sind die inneren Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen einbezogen, des weiteren werden die Isotopenverschiebungen bei der Deuterierung richtig wiedergegeben und die Kopplungen zwischen  $\text{CH}_3\text{Y}$ - und  $\text{CYO}_3$ -Teil bewältigt. Darüber hinaus sind die Kraftfelder für  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  und  $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}$  ähnlich, während jene von *Gerding* et al.<sup>3, 5</sup> 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  $\text{SO}_4^{2-}$  (2,07) bzw.  $\text{PO}_4^{3-}$  (1,90 mdyn · Å)<sup>21</sup>. Alle SO- und in geringerem Maße auch die PO-Valenzkraftkonstanten sind über die Werte von  $\text{SO}_4^{2-}$  (7,15) bzw.  $\text{PO}_4^{3-}$  (6,16 mdyn/Å)<sup>19</sup> angehoben. Gegenüber  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  bewirkt die Trihalogenmethyl-Gruppe eine Verstärkung der SO-Bindung. Während  $f\ \text{CCl}$  im  $\text{CCl}_3\text{SO}_3^-$  dem  $\text{HCCl}_3$  entspricht, wird die CF-Kraftkonstante des  $\text{CF}_4$  von der des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  wesentlich unterschritten.

Von einer gewissen Problematik bleiben die Kraftkonstanten des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Gibt man für  $F_{78}$  den Wert des  $\text{CF}_4$  (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  $F_{88}$ <sup>20</sup> sowie auf Grund der Potentialenergieverteilung sinnvoller.

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

<sup>21</sup> H. Siebert, Z. anorg. allgem. Chem. **275**, 225 (1954).

Tabelle 11. Beobachtete und berechnete A<sub>i</sub>- und E-Schwingungen von  $CF_3SO_3^-$  und  $CCl_3SO_3^-$  und ihre angenäherte Beschreibung

$CF_3SO_3^-$		Beschreibung <sup>a</sup>		$CCl_3SO_3^-$		Beschreibung	
beob.	ber.			beob.	ber.		
1237	1238	58 F <sub>11</sub> , 32 F <sub>22</sub> , 32 F <sub>33</sub>		420	422	63 F <sub>11</sub> , 11 F <sub>22</sub> , 8 F <sub>33</sub>	
760	763	37 F <sub>11</sub> , 27 F <sub>33</sub> , 18 F <sub>22</sub>		836	836	69 F <sub>33</sub> , 44 F <sub>22</sub> , 36 F <sub>11</sub>	
320	326	40 F <sub>33</sub> , 32 F <sub>22</sub> , 14 F <sub>55</sub>		255/270	246	48 F <sub>22</sub> , 27 F <sub>33</sub> , 7 F <sub>55</sub>	
1043	1039	98 F <sub>44</sub>		1078	1075	94 F <sub>44</sub> , 6 F <sub>55</sub>	
647	646	68 F <sub>55</sub> , 21 F <sub>22</sub>		629	635	80 F <sub>55</sub> , 7 F <sub>11</sub>	

I		II		ber.		Beschreibung	
beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.		
1167	1164	1270	1268	802	804	82 F <sub>77</sub> , 22 F <sub>88</sub> , 14 F <sub>12 12</sub>	
582	580	582	583	255/270	255	83 F <sub>88</sub> , 6 F <sub>77</sub>	
217	217	217	217	135	133	98 F <sub>99</sub> , 23 F <sub>12 12</sub>	
1270	1267	1167	1171	1253	1254	90 F <sub>10 10</sub> , 10 F <sub>11 11</sub>	
525	525	525	522	548	544	87 F <sub>11 11</sub> , 9 F <sub>10 10</sub>	
351	357	351	357	352	348	64 F <sub>12 12</sub> , 15 F <sub>77</sub>	

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

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

	CH <sub>4</sub> <sup>10</sup>	CF <sub>4</sub> <sup>7</sup>	HCCl <sub>3</sub> <sup>8</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	II	CCl <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
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 <sup>a</sup>	0,84 <sup>a</sup>	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

<sup>a</sup> 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 <sup>a</sup>	diese Arbeit	nach <sup>5</sup>
$F_{3\ 3^a}$	3,7	3,268 <sub>8</sub>	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 <sub>4</sub>	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 <sub>8</sub>	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 <sub>6</sub>	— 0,2	0
$F_{12\ 12}$	1,23	1,781 <sub>6</sub>	1,20	1,512

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

Die Kraftkonstanten selbst liegen auf der Linie von Berechnungen an ähnlichen Systemen<sup>22</sup>, 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.*

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