# Schwingungsspektren und Kraftkonstanten symmetrischer Kreisel—III\* Die IR-Spektren von HCF<sub>3</sub> und DCF<sub>3</sub>

A. RUOFF

Abteilung für Anorganische Chemie der Universität Ulm

und

## H. BÜRGER und S. BIEDERMANN

Institut fur Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

#### (Received 14 February 1970)

**Abstract**—The infrared spectra of gaseous HCF<sub>3</sub> and DCF<sub>3</sub> were recorded with a resolution between 0.2 and 1.0 cm<sup>-1</sup>. The contours of the fundamentals were analyzed in part by classical methods and by contour simulation by a computer. The values obtained for  $v_0$ ,  $\alpha_i^A$ ,  $\alpha_i^B$ ,  $\zeta_i$ , and  $x_{ij}$  are presented in Table 8.

### EINFÜHRUNG

DAS IR-Spektrum des gasförmigen  $HCF_3$  ist schon seit längerem bekannt [1-4]; die Grundschwingungen sowie einige Obertöne wurden auch, zum Teil erst jüngst, mit hoher Auflösung vermessen [4-9]. Über  $DCF_3$  ist dagegen bisher wenig bekannt geworden. Es finden sich in der Literatur das mit einem Prismengerät aufgenommene IR-Spektrum [10] sowie als Kurzmitteilung die Ergebnisse einer Feinstrukturuntersuchung an  $\nu_1$  und  $\nu_2$  [11].

Da von einem der Autoren [12] kürzlich ein Computerprogramm zur Berechnung von Bandenkonturen entwickelt worden war, das bei symmetrischen Kreiseln Aussagen über  $\alpha_i^{\mathcal{A}}$ ,  $\alpha_i^{\mathcal{B}}$ ,  $x_{ij}$  sowie bei Senkrechtbanden auch über  $\zeta_i$  erlaubt, schien es wünschenswert und erfolgversprechend, das IR-Spektrum von HCF<sub>3</sub> und von DCF<sub>3</sub> erneut zu vermessen und auszuwerten. Dies geschah nicht zuletzt auch deshalb, um genauere Coriolis-Konstanten für die Bestimmung der *F*-Matrix zur Verfügung zu haben, denn alle bisherigen Berechnungen des Kraftfeldes sind nur von den Frequenzen her mit Hilfe von Zusatzannahmen durchgeführt worden [13, 14]. Unter Benutzung genauer  $\zeta$ -Werte und der bekannten Zentrifugaldehnungskonstanten

\*II. Mitteilung: H. BURGER und A. RUOFF, Spectrochim. Acta, 26A, 1449 (1970).

- [1] E. K. PLYLER und W. S. BENEDICT, J. Res. Nat. Bur. Std. 47, 202 (1951).
- [2] H. D. RIX, J. Chem. Phys. 21, 1077 (1953).
- [3] W. F. EDGELL und C. MAY, J. Chem. Phys. 21, 1901 (1953).
- [4] H. J. BERNSTEIN und G. HERZBERG, J. Chem. Phys. 16, 30 (1948).
- [5] R. A. ASHBY, J. Mol. Spectry 28, 265 (1968).
- [6] R. WYATT, J. T. ROBERTS, R. E. WENTE und P. M. WILT, J. Chem. Phys. 50, 2552 (1969).
- [7] E. K. PLYLER und E. D. TIDWELL, Proc. Int. Meet. Mol. Spectry, Bologna (1959), Vol. 3, p. 1336 (1962).
- [8] T. A. WIGGINS, E. R. SHULL und D. H. RANK, J. Chem. Phys. 21, 1368 (1953).
- [9] J. ROSSI, NGUYEN VON THANH und C. HAEUSSLEB, Can. J. Chem. 47, 3319 (1969).
- [10] S. R. POLO und M. K. WILSON, J. Chem. Phys. 21, 1129 (1953).
- [11] C. C. COSTAIN, J. Mol. Spectry 9, 317 (1962).
- [12] A. RUOFF, Mol. Phys., 19, 23 (1970).
- [13] D. A. LONG, R. B. GRAVENOR und D. T. L. JONES, Trans. Faraday Soc. 60, 1509 (1964).
- [14] V. GALASSO, G. DE ALTI und G. COSTA, Spectrochim. Acta 21, 669 (1965).

[11, 15] sollte sich namlich zumindest die F-Matrix in der Rasse E festlegen lassen. Die Berechnung der Kraftkonstanten ist Inhalt der anschließenden Arbeit [16].

#### EXPERIMENTELLES

Substanzen

HCF<sub>s</sub> wurde uns von der Kalı-Chemie AG, Hannover, zur Verfugung gestellt.

 $DCF_3$  wurde in hoher Reinheit und lediglich durch  $HCF_3$  verunreinigt nach [17] wie folgt erhalten.

CF<sub>3</sub>COOH wird mit methanolischer KOH neutralisiert und die Lösung bei 50° im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit D<sub>2</sub>O angefeuchtet und erneut bei 70° im Vakuum getrocknet. 8 g des erhaltenen K(CF<sub>3</sub>COO) werden mit 3 ml D<sub>2</sub>O gemischt, in einem Kolben über einen Luftkuhler an eine Vakuumapparatur angeschlossen, evakuiert, mit N<sub>2</sub> ein Druck von 450 Torr eingestellt und auf 155–160° erhitzt. Die nach

$$2CF_{3}COOK + D_{2}O \rightarrow 2DCF_{3} + K_{2}CO_{3} + CO_{2}$$

gebildeten Gase  $CO_2$  und DCF<sub>3</sub> werden mit fl.  $N_2$  kondensiert. Gegen Ende der Reaktion wird die Temperatur auf 170° gesteigert, DCF<sub>3</sub> und  $CO_2$  darauf vom  $D_2O$  durch Umkondensieren getrennt und zur Absorption des  $CO_2$  uber Natronasbest geleitet. Die Isotopenreinheit des DCF<sub>3</sub> entspricht jener des eingesetzten  $D_2O$ .

#### Spektren

Die Mehrzahl der Spektren wurde mit einem Beckman IR 12-Gerat an 10 cm Kuvetten mit KBr-Fenstern vermessen. Ein Teil der Messungen wurde mit einem Perkin-Elmer 225-Gerat wiederholt, das zwischen 1000 und 2000 cm<sup>-1</sup> eine höhere Auflösung erreichen heß. Zu Messungen im Bereich von 5000-10000 cm<sup>-1</sup> wurde ein Leitz-Spektrograph mit NaCl-Prisma (Auflösungsvermögen und Wellenzahlgenauigkeit 10-25 cm<sup>-1</sup> !), im Bereich von 4000-5000 cm<sup>-1</sup> mit Gitter II benutzt. Das Auflösungsvermögen schwankte zwischen 400 und 5000 cm<sup>-1</sup> zwischen 0,2 und 1 cm<sup>-1</sup>; Einzelheiten sind den Abb. 1-8 zu entnehmen. Die absolute Frequenzgenauigkeit der Grundtöne beträgt  $\pm 0,3$  cm<sup>-1</sup>; die relative Genauigkeit ist in den entsprechenden Tabellen angegeben.

#### Ergebnisse

#### Allgemeines

Aus Untersuchungen im Mikrowellenbereich [15, 18] geht hervor, daß HCF<sub>3</sub> und DCF<sub>3</sub> symmetrische Kreisel (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) sind (Tabelle 1). Von den erwarteten 6 Grundschwingungen sind 3 Parallelbanden [ $\nu_{CH(D)}$ ,  $\nu_{s \ CF_3}$ ,  $\delta_{s \ CF_3}$ ] mit PQR-Struktur, in deren P- und R-Zweig die zu verschiedenen J-Werten gehörigen Rotationslinien einen Abstand von ~0,66 cm<sup>-1</sup> aufweisen sollten. Die erwartete K-Aufspaltung liegt weit unter der Auflösungsgrenze des benutzten Gerätes.

Bei Vernachlassigung der K-Aufspaltung ist die Lage der einzelnen Rotationslinien nach [19] durch (1) gegeben.

$$\nu_{m,K}^{P,R} = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'' - D_j' + D_j'')m^2 - 2(D_j' + D_j'')m^3 - (D_j' - D_j'')m^4 \quad (1)$$

mit 
$$m = -J$$
 im P-Zweig und

$$m = J + 1$$
 im *R*-Zweig.

[19] H. C. ALLEN, JR. und P. C. CROSS, Molecular Vib-Rotors. John Wiley (1963).

<sup>[15]</sup> C. A. BURRUS und W. GORDY, J Chem. Phys. 26, 391 (1957).

<sup>[16]</sup> A. RUOFF, H. BURGER und S. BIEDERMANN, Spectrochim. Acta Ms. 3179.

<sup>[17]</sup> S. HERMANEK und J. PLESEK, Czech. Pat. 120259; Chem. Abs. 67, 99625a (1967).

<sup>[18]</sup> S. N. GHOSH, R. TRAMBARULO und W. GORDY, J. Chem. Phys. 20, 605 (1952).

r <sub>CH</sub>	1,098 [Å] 1,332 [Å]	
$\alpha = \triangleleft FCF$ $\beta = \triangleleft HCF$	108° <b>48'</b> 110°8'	
	HCF,	DCF
I.	89,140	89,140 [amu.A <sup>2</sup> ]
I,	48,834	50,939 [amu.A <sup>2</sup> ]
A.	0,18911	$0,18911  [\text{cm}^{-1}]$
B	0,34520	0,33093 [cm <sup>-1</sup> ]
$D_{i}$	11,3[15]	9,87 [11] [kHz]
Da	-18,06 [15]	[kHz]

Tabelle 1. Geometrie, Trägheitsmomente und Zentrifugaldehnungskonstanten von  $H^{12}CF_3$  und  $D^{12}CF_3$  [15, 18]

Bei der üblichen Analyse wird ein Polynom 4. Ordnung den Linienlagen optimal angepaßt; man erhält dann  $r_0$ , B', B'' und (je nach Genauigkeit) auch  $D_j$ .

Die 3 Senkrechtbanden ( $\rho$ ,  $v_{as CF_3}$ ,  $\delta_{as CF_3}$ ) konnen entsprechend ihren  $\zeta_i PQR$ -, *PR*- oder *Q*-Struktur besitzen. In den beiden letzten Fällen lassen sich häufig die einzelnen *Q*-heads der Subbanden erkennen; ihre Frequenzlagen sind naherungsweise durch (2) darstellbar [19].

$$\nu_0^{\mathbf{Q}}K = \nu_0 + [A'(1-2\zeta_1) - B'] \pm 2K[A'(1-\zeta_1) - B'] + K^2[(A' - A'') - (B' - B'')] \quad (2)$$

Hieraus lassen sich  $v_0$  und  $\zeta_1$  mehr oder weniger genau berechnen.

Die Simulation der gesamten Bandenkontur durch ein Computerprogramm, ein in letzter Zeit mehrfach angewandtes Verfahren, ist den klassischen Analysenmethoden nach (1) und (2) überlegen (Literaturzusammenstellung in [12]), denn bei der Analyse nach (1) und (2) wird der Informationsgehalt der Bande auf den einiger idealisierter Linienlagen reduziert, während die Bandenkontursimulation die Gesamtkontur berücksichtigt und damit eine volle Erfassung der in dieser Kontur gespeicherten Information erlaubt. Die Simulation ist z.B. die einzige Möglichkeit, aus Parallelbanden experimentelle Werte fur A' zu erhalten.

Im vorliegenden Fall wurde ein schon an anderer Stelle beschriebenes Programm [12] benutzt, das auch den Einfluß von hot bands, sofern sie beobachtbar sind, berücksichtigt. Es erlaubt bei Parallelbanden die Bestimmung von  $\alpha_{,}^{A}$ ,  $\alpha_{,}^{B}$  und bei Senkrechtbanden zusätzlich die von  $\zeta_{i}$ . In beiden Fallen sind schließlich auch Aussagen über Anharmonizitätskoeffizienten möglich.

Zur Berechnung wurden beim  $HCF_3$  und  $DCF_3$  aus Mikrowellendaten [11] nicht nur die Rotationskonstanten, sondern, soweit möglich, auch die  $\alpha_i^{\ B}$  entnommen, da sich hierdurch die Zahl der Variablen vermindert. Bei diesen Molekülen ist eine Berechnung der Bandenkontur bisher lediglich für  $v_3$  des  $HCF_3$  vorgenommen worden [6].

# HCF<sub>3</sub>

Abbildung 1 und Tabelle 2 geben das Übersichtsspektrum und die Bandenlagen dieses Molekuls wieder. Schwache Absorptionen zwischen 700 und 800 cm<sup>-1</sup>, die



Abb. 1. Übersichtsspektrum von HCF<sub>3</sub>. 400 Torr.

bei einer Schichtdicke von 10 cm erst bei Drücken von einigen hundert mm Hg erscheinen, gehören einer Verunreinigung an, die jedoch nicht identifiziert werden konnte. Weitere Fremdbanden finden sich nicht.

 $r_1$ , die CH-Valenzschwingung bei 3034,2 cm<sup>-1</sup>, besitzt zwar PQR-Struktur, jedoch mit recht komplexem Aufbau und zusätzlichen peaks. Selbst bei höchstmöglicher Auflösung (~0,20 cm<sup>-1</sup>) zeigen P- und R-Zweig nur an einzelnen Stellen eine Aufspaltung in Rotationslinien. Wie Aufnahmen zwischen 20° und 90°C ergeben, ist außer dem Q-Zweig wohl nur eins der Absorptionsmaxima als hot band anzusprechen (3031,5 cm<sup>-1</sup>). Alle anderen Irregularitäten der Bandenkontur von  $r_1$ resultieren wahrscheinlich aus einer Fermiresonanz mit  $2r_4$  [11]. Dies geht daraus hervor, daß die  $A_1$ -Komponente von  $2r_4$ , die alleine fur die Fermi-Resonanz in Frage kommt, von weit höherer Intensität als die zugehörige E-Komponente ist und gegenüber dieser um ~45 cm<sup>-1</sup> langwellig verschoben ist. Aus dieser Aufspaltung von  $2r_4$  ( $A_1$ ) und  $2r_4$  (E) läßt sich allerdings die Größe der Fermiresonanz nicht bestimmen, da die beiden Komponenten von  $2r_4$  schon im ungestörten Zustand eine Differenz von  $2g_{44}$  zeigen. Qualitativ erkennt man das Vorliegen der Fermiresonanz zwischen  $r_1$  und  $2r_4$  ( $A_1$ ) auch daran, daß keine reinen Obertöne von  $r_1$ , sondern stets solche vom Fermidublett  $\{2r_4(A_1), r_1\}$  auftreten (Tabelle 2).

₽ (cm <sup>-1</sup> )	Kontur $\Delta v_{PR}$ (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
$\sim$ 303 vw		7
508,1 m	PQR, 37	$\nu_{\rm s}$ ( $\delta_{\rm as CF_2}$ )
597,8 <del>vw</del>		1
643,5 v <del>w</del>	PQR1	$\nu_5 - \nu_6$
695,3 w		$2\nu_3 - \nu_3$
700,0 m	PQR	$\nu_{3} (\delta_{8 \ CF_{3}})$
701,2 m, (sh)		$\nu_3 + \nu_6 - \nu_6$
772,2 w		
776,0 <del>w</del>		
801,3 w		Verunreinigung
804,1 w		
809,0 <del>w</del>		ļ
818,0 W 880 A	BOD 91	/
008,0 W	POP 40	$\nu_4 - \nu_6$
1012,0 w-m	<i>FVI</i> , 40	2206
1100,2 W		1
1140.7 m		r 1 (11
$\sim 1159 \text{ yrg} (b)$		V2 (V2 OF3)
1908 1 m	PO P 28	V <sub>5</sub> (Vas OF <sub>3</sub> )
1203,1 11	1 916, 30	$v_3 + v_6$
$1377 \circ (h)$		(rookang)
1658 7 w_m	POR 39	
1847 0)	1 4 10, 52	V5 T V6
1852 8 m, (sh)	PR, 4,9	$v_3 + v_5$
1019.1 -		•
9078 8 W		, , a,
2289 5 m-8		P3 1 P4
2293.0 m-s		22-22-
2304.4 m		$(\nu_{0} + \nu_{1})$
2319.9 m		J. 1 1
2519.7 m	0	$v_{a} + v_{a}$
2708.3 w-m	•	$2v_{4} + v_{2} - v_{2}$
2710.2 m-s	PQR. ~36	$2\gamma_{4}(A_{1})$
2754.9 w-m	PQR, ~44	$2\nu_{A}(E)$
3031,5 w		hotband zu v
3034,2 s	PQR, 36	ν <sub>1</sub> (ν <sub>CH</sub> )
3214,4 vw		$2\nu_4 + \nu_6$
3406,4 w		$2\nu_4 + \nu_3$
3435,9 w	PQR!	$v_2 + 2v_5, v_5 + 2v_2$
3550,4 vw		$v_1 + v_6$
~3654 vw		2
~3741 vw		$v_1 + v_3$
3853,5 w		$2\nu_4 + \nu_5, 2\nu_4 + \nu_2$
4171) w		$v_1 + v_2$
4185) w		$v_1 + v_5$
4401) w		
4408) w		$\nu_1 + \nu_4$ r
5752 vw		$v_1 + 2v_2$
5970 vw		$2\nu_{1}$
7385 ww		1 1

 
 Tabelle 2. IR-Spektrum von HCF<sub>3</sub>. Alle Frequenzen auf Vakuum korrigiert

 $v_2$  und  $v_5$ , die beiden CF-Valenzschwingungen, sind im Bereich 1100–1200 cm<sup>-1</sup> zu erwarten. Man findet nur eine breite, intensive, wenig strukturierte Absorption bei 1150 cm<sup>-1</sup>. Wie bereits ASHBY [5] nachwies, sind  $v_2$  und  $v_5$  zufällig nahezu entartet und stehen daher untereinander in starker Coriolis-Wechselwirkung zweiter Art. Der Q-Zweig von  $v_2$  läßt sich bei geringen Drucken bei 1140,7 cm<sup>-1</sup>

K''	$P_{Q_{K}}$	$^{R}Q_{K}$	K"	$P_{Q_{K}}$	$R_{Q_K}$
0	1376,74		12	1384,97	1368,38
1	77,58	1375,98	13	85,68	67,67
2	78,27	75,24	14	86,30	66,95
3	78,91	74,52	15	86,93	66,34
4	79,64	73,84	16	87,64	65,52
5	80,31	73,14	17	88,33	64,94
6	80,93	72,45	18	89,01	64.23
7	81,64	71,83	19	89,56	63,65
8	82,26	71,14	20	90,34	62,77
9	82,95	70,45	21	90,94	62,16
10	83,60	69,75	22	91,63	61.49
11	84,31	69,12	23	92,37	, , ,

Tabelle 3. HCF<sub>3</sub>,  $r_4$ . Linienlagen (Q-heads) in cm<sup>-1</sup> (auf Vakuum korrignert). Relative Genaugkeit etwa  $\pm 0.05$  cm<sup>-1</sup>

beobachten; durch die Wechselwirkung erhöht sich die Intensität des *R*-Zweigs von  $v_2$  und des *P*-Zweigs von  $v_5$  auf Kosten der Intensitat der ubrigen Zweige sehr stark, doch zeigt  $v_5$  trotzdem noch Andeutungen einer PR-Struktur. Der Frequenzwert von  $v_5$  kann aus dem Differenzton  $v_5 - v_6$  zu 1152,0  $\pm$  0,5 cm<sup>-1</sup> abgeschatzt werden.

 $v_3$  ( $\delta_{s \ CF_3}$ ) ist die einzige Parallelbande der drei  $A_1$ -Schwingungen, die eine ungestörte Kontur aufweist und deren P- und R-Zweig sich gut in Rotationslinien auflösen lassen. Ihr P-Zweig fällt mit dem R-Zweig der Deformationsschwingung des CO<sub>2</sub> (bei 667 cm<sup>-1</sup>) zusammen. Aus diesem Grund ist die Auswertung nach der Bandenkonturmethode der direkten nach (1) uberlegen. Man findet  $B' = 0.3445_5$ cm<sup>-1</sup> und  $A' 0.1883_5$  cm<sup>-1</sup>. Dieser Wert von B' steht mit den Mikrowellenmessungen [11] in guter Übereinstimmung und wird zusatzlich durch eine Feinstrukturanalyse von ASHBY [5] bestätigt.

Eine weitere Untersuchung [6] von  $v_3$ , die sowohl nach (1) als auch nach dem Bandenkonturverfahren vorgenommen wurde, liefert fur den angeregten Zustand allerdings etwas abweichende Rotationskonstanten. Da jedoch die Werte von [6] einerseits eine Diskrepanz zu der genauen Mikrowellenmessung von COSTAIN [11] aufweisen und es uns andererseits nicht möglich war, mit Hilfe der in [6] gegebenen Größen A' und B' die Kontur von  $v_3$  zu reproduzieren, dürften diese Werte ungenau sein.

 $v_3$  wird von 2 hotbands begleitet. eine bei 695,3 cm<sup>-1</sup> und eine weitere als Schulter im Q-Zweig bei 701,2 cm<sup>-1</sup>. Die Bandenkontursimulation fuhrt im ersten Fall auf die Zuordnung  $2v_3 - v_3$ , im zweiten Fall auf  $v_3 + v_6 - v_6$ .

Die zur rocking-Bewegung gehörige Bande  $v_4$  bei 1377 cm<sup>-1</sup> ist sehr intensiv und besteht (s. Tabelle 3 und Abb. 2A) aus einer Serie von *Q*-heads, die durch

$$v = 1376,74 - 0,6889 K - 4,1 \cdot 10^{-4} K^2$$

gut wiedergegeben werden.

Dieses sowie alle folgenden Polynome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die gemessene Kontur optimal angepaßt. Zieht man die gemessenen Werte für  $\alpha_4^B$  mit heran (Tabelle 8), die allerdings an Obertönen bestimmt



Abb. 2.  $r_4$ , HCF<sub>3</sub>. A: Gemessene Kontur; B: Berechnete Kontur. 2 Torr.  $T \simeq 50^{\circ}$ C, Auflösung 0,24 cm<sup>-1</sup>. Ein Achsenabschnitt  $\triangle$  10 cm<sup>-1</sup>.

wurden und daher durch Fermiresonanz etwas beeinflußt sind, so resultieren:

 $v_0 = 1377,27 \text{ cm}^{-1}, \ \zeta_4 = 0,995 \text{ und } \alpha_4^{\mathcal{A}} \sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$ 

Die Bandenkonturberechnung führt auf ein ähnliches Ergebnis. Abbildung 2B gibt die Kontur wieder, die der beobachteten am nächsten kommt. Sie wurde mit folgenden Parametern erhalten:  $v_0 = 1377,27 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_4 = 0,993$ ,  $\alpha_4^B = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_4^A = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . ASHBY [5] erhielt für  $\zeta_4$  allerdings den etwas kleineren Wert von 0,95.

Die entartete Deformationsschwingung  $(\delta_{as \ CF_3}) \nu_6$  besitzt eine ausgeprägte PQR-Struktur; ihr Q-Zweig liegt bei 508,1 cm<sup>-1</sup>. Es war jedoch nicht möglich, mit einer spektralen Spaltbreite von 0,9 cm<sup>-1</sup> den *P*- oder *R*-Zweig aufzulösen. Abbildung 3 zeigt die gemessene sowie die beste berechnete Bandenkontur. Man gelangt so zu  $\zeta_6 = -0,79$  sowie  $A' = 0,1888_3 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert der Coriolis-Konstanten stimmt gut mit einem von MAES *et al.* [20] aus Mikrowellenuntersuchungen abgeleiteten Wert überein. Dort konnte die anomale Lage der Schwingungssatelliten fur  $V_6 = 1$ , die von COSTAIN [11] beobachtet worden war, gedeutet werden, und die Autoren erhielten mit einem angenäherten  $A_0$  fur die Konstante  $\zeta_6 = -0,81 \pm 0,01$ . Verwendet man den genaueren  $A_0$ -Wert (Tabelle 1), so berechnet sich  $\zeta_6$  zu -0,80. ASHBY [5] konnte

<sup>[20]</sup> S. MAES und G. AMAT, Can. J. Phys. 43, 321 (1965).



Abb. 3.  $\nu_6$ , HCF<sub>3</sub>. A: Gemessene Kontur; B: Berechnete Kontur. 100 Torr.  $T \simeq 25^{\circ}$ C, Auflösung 0,9 cm<sup>-1</sup>. Ein Achsenabschnitt  $\triangle 10 \text{ cm}^{-1}$ .

die Coriolis-Konstante des Obertons  $(v_3 + v_6)$  (die in der harmonischen Näherung gleich  $\zeta_6$  ist) zu  $\zeta_{(3+6)}$  zu -0.83 ermitteln.

DCF<sub>3</sub>

Abbildung 4 und Tabelle 4 geben das Gesamtspektrum dieser Verbindung wieder. Außer Spuren von HCF<sub>3</sub> konnten keinerlei Verunreinigungen entdeckt werden.

Im Gegensatz zu HCF<sub>3</sub> besitzt die bei 2261 cm<sup>-1</sup> gelegene CD-Valenzschwingung  $v_1$  eine fast ungestörte Kontur und wird nur von einer wenig intensiven hotband bei 2253,5 cm<sup>-1</sup> begleitet. *P*- und *R*-Zweig von  $v_1$  sind gut aufgelöst und führen auf  $v = 2261,11 + 0,6703 m - 0,0011 m^2 - 4,2 \cdot 10^{-6} m^3$ . Hieraus folgen  $v_0 = 2261,11$  cm<sup>-1</sup>, B'' = 0,3357 cm<sup>-1</sup> und  $\alpha_1^B = 11 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>.  $v_0$  und  $\alpha_1^B$  sind nahezu identisch mit den von COSTAIN [11] gefundenen Größen (Tabelle 8); B'' differiert allerdings etwas vom Mikrowellenwert (Tabelle 1), was wir auf die begrenzte Ablesegenauigkeit

1367

	Kontur	
ν (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta v_{PR}$ (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
502,4 m	PQR, 39	ν <sub>6</sub> (δas CF <sub>2</sub> )
508,1 w		HCF <sub>2</sub> , v <sub>6</sub>
608,6 vw		$\nu_3 - \nu_6$
689,4 w		$v_3 + 2v_6 - 2v_6$
691,9 m	DO D	$v_3 + v_6 - v_6$
094,1 m 013.1 m	PUR	$\nu_{a} (O_{s} C \mathbf{F}_{a})$
913,1 W	FQAI	t
979,6 s	PR	$\nu_5$ (rocking)
1051,9 vw	PQRt	?
1108,7 m		$v_2 + v_6 - v_6$
1110,6 s	PQR	$v_2 (v_{\rm SCF_3})$
1191,2 w-m		$y_{2} + y_{2}(F)$
$\sim 1209$	PR	$\left( \mathcal{V}_{A} \left( \mathcal{V}_{AB} \subset \mathbf{F}_{a} \right) \right)$
1220 j	1 14	)
1281,1 w		7
1291,0 w		?
1377,8) 1379,6	PR	HCF <sub>8</sub> , <i>v</i> <sub>4</sub>
1612,6 m	PQR, 36	$v_2 + v_s$
1665,4) 1676,51 W	PR	$\nu_3 + \nu_5$
1804,9 w	PQR	$v_2 + v_3$
1884,2 W		$F \perp v_{\star}$
1918,1 m	PR	j~ 1 ra
1951,9 <sup>°</sup> m	PQR, 39	$2v_{s}$
2077,6 2089,3	PR	$v_1 + v_5$
2134,4 w-m		
2151,4) 2156 4		$F + v_{5} (A_{1}$ -Komponente)
2253.5 w		$\nu_1 + \nu_5 - \nu_5$
2261.0 s	PQR	$\nu_1 (\nu_{\rm CD})$
2313  m, (b)		$v_2 + v_4$
2402.6 m		) - · · -
2410,4 m-s		$F + v_{4}$ (A <sub>1</sub> -Komponente)
2425,6 m-s		)
2519 w		?
2533,5 w	DOD	
3033 w	PQK	$\mathrm{HUF}_{8}, \nu_{1}$
3255,3 3260,0	PR	$\nu_2 + (F + \nu_5)$
3365,3 w-m	PQR, 38	$\nu_1 + \nu_2$
3511,3 3527,3) w		$\nu_2 + (F + \nu_4)$

Tabelle 4. IR-Spektrum von DCF<sub>3</sub>. Alle Frequenzen auf Vakuum korrigiert

des IR-Gerätes in diesem Bereich zuruckführen. Abbildung 5 zeigt die beobachtete sowie die angepaßte synthetische Kontur; aus letzterer resultiert  $A' = 0,1880_1 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist allerdings mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die hotband  $v_1 + v_6 - v_6$  offensichtlich mit  $v_1$  zusammenfallt und eine Verbreiterung des Q-Zweiges bewirken kann. Das Bandenkonturprogramm grenzt  $x_{16}$  zu  $-0.9 < x_{16} < 0$ cm<sup>-1</sup> ein. Die hotband bei 2253,2 laßt sich am besten als  $v_1 + v_5 - v_5$  zuordnen.

 $v_2$  ( $v_8$  cF<sub>8</sub>) wird bei 1111 cm<sup>-1</sup> beobachtet mit einer intensiven hotband bei 1108,7 cm<sup>-1</sup>.  $v_2$  zeigt ein normales Aussehen; *P*- und *R*-Zweig sind in Rotationslinien aufgelöst (Abb. 6A). Die Auswertung nach (1), die schon COSTAIN vorgenommen



Abb. 4. Übersichtsspektrum von DCF<sub>3</sub>. 360 Torr.

hat und die nahezu das gleiche Ergebnis wie eine Mikrowellenuntersuchung erbrachte [11], wurde nicht wiederholt. Die beste simulierte Bandenkontur ist in Abb. 5(B) dargestellt; diese Kontur wurde mit  $A' = 0,1881_6$  cm<sup>-1</sup> erhalten. Danach gehört die gefundene hotband zu  $v_2 + v_6 - v_6$ .

Auch  $\nu_3$  ( $\delta_{s \ CF_3}$ ), die bei 695 cm<sup>-1</sup> erscheint, weist eine normale Rotationsfeinstruktur auf (Abb. 7 und Tabelle 6). Zwei deutlich erkennbare hotbands treten bei 691,9 und 689,4 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung. Die im *P*- und *R*-Zweig von  $\nu_3$  gemessenen Linienlagen befolgen die Gleichung

$$v = 694,61 + 0.6654 m - 7.2 \cdot 10^{-4} m^2 - 2.8 \cdot 10^{-6} m^3 + 2 \cdot 10^{-8} m^4$$

Daraus resultieren  $v_0 = 694,16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B'' = 0,3330 \text{ cm}^{-1}$  und  $\alpha_3^B = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Die Werte fur B'' und  $\alpha_3^B$  sind nahezu identisch mit den entsprechenden, aus Mikrowellenmessungen abgeleiteten (Tabellen 1 und 8). Die beste berechnete Bandenkontur ist in Abb. 7(B) wiedergegeben und wurde mit  $A' = 0,1887_3 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die beiden hotbands sind als  $v_3 + v_6 - v_6$  bzw.  $v_3 + 2v_6 - 2v_6$  anzusprechen.

Eine beträchtliche Störung der Kontur tritt bei der Bande  $v_4$  auf, die näherungsweise als  $v_{as CF_3}$  bezeichnet werden kann. Sie liegt etwa bei 1215 cm<sup>-1</sup> und steht in deutlicher Fermiresonanz mit  $(v_3 + v_6)$ . Diese Resonanz fuhrt zu einer erheblichen Intensitätserhöhung von  $(v_3 + v_6)$ . COSTAIN [11] maß die entsprechenden Schwingungssatelliten im Mikrowellenspektrum und versuchte, aus ihrer Lage die Frequenzen der ungestörten Schwingungsterme zu ermitteln. Er gelangte zu den folgenden Werten:

$$W_{n_1} = 8,49 \text{ cm}^{-1}, v_4 = 1202,2 \text{ cm}^{-1}, (v_3 + v_6) = 1200,8 \text{ cm}^{-1}.$$

Vom IR-Spektrum her erscheint dieses Ergebnis jedoch etwas unrealistisch. Einmal mußte die Intensitat von  $(v_3 + v_6)$  doch wesentlich höher als beobachtet sein, falls  $v_4$  und  $(v_3 + v_6)$  tatsachlich so eng zusammenfallen. Zum weiteren ergibt sich die ungestörte Lage dieses Obertons aus den Frequenzen der hotband  $v_3 + v_6 - v_6$  und des Grundtones  $v_6$  zu 1193,3  $\pm$  0,5 cm<sup>-1</sup>.

Mit Hilfe der gemessenen Intensitätsverhältnisse der beiden Fermikomponenten



Abb. 5.  $\nu_1$ , DCF<sub>3</sub>. A: Gemessene Kontur; B: Berechnete Kontur. 30 Torr.  $T \simeq 25^{\circ}$ C, Auflösung 0,49 cm<sup>-1</sup>. Ein Achsenabschnitt  $\triangle 10 \text{ cm}^{-1}$ .

läßt sich nun eine zuverlassigere Abschätzung von  $W_{ni}$  sowie der ungestörten Bandenlagen erhalten. Dieses Verfahren beruht auf Arbeiten von EGGERS *et al.* [21] sowie von BERTRAN *et al.* [22]. Bezeichnet man nach [21] das Intensitätsverhältnis von  $v_4$  und  $(v_3 + v_6)[J_4/J_{(3+6)}]$  mit R, so gilt:

$$W_{ni} = \Delta \sqrt{\left(\frac{R}{1+R^2}\right)} \qquad [\mathrm{cm}^{-1}].$$
 (3)

<sup>[21]</sup> D. F. EGGERS, JR. und B. L. CRAWFORD, JR., J. Chem. Phys. 19, 1554 (1951).

<sup>[22]</sup> J. F. BERTRAN, L. BALLESTER, L. DOBRIKALOVA, N. SANCHEZ und R. ARRIETA, Spectrochim. Acta 24A, 1765 (1968).

J	Р	R	J	Р	h
5		2265,19	28	2241,53	
6			29	40,79	
7			30	40,09	
8		67,36	31	39,40	
9		67,86	32	38,64	
10	2254,66		33	38.04	
11	53,53	69,10	34	37,41	
12	52,85	69,76	35	36,70	
13	52,16	70,39	36	35,95	
14	51,51	70,94	37	35.18	
15	50,76	71,40	38	34.37	
16	50,09	72.13	39	33,59	
17	49,50	72.63	40	32,94	
18	48.65	73.23	41	32.19	
19	47,97	73.73	42	,	
20	47.26	74.33	43	30.66	
21	46.52	·	44	29.93	
22	45.79		45	29.16	
23	44.96	76,72	46	,•••	
24	44.28	77.20	47		
25	43.61	77.86	48	26.77	
26	42.84	78.33	49	25,97	
27	42.13	,	50	25 17	

Tabelle 5.  $DCF_3$ ,  $\nu_1$ . Linienlagen in cm<sup>-1</sup> (auf Vakuum korrigiert) Relative Genaugkeit etwa  $\pm 0.08$  cm<sup>-1</sup>

und

$$\delta = \Delta \frac{(R-1)}{(R+1)} \qquad \text{[cm^{-1}]}.$$
 (4)

Hierbei ist  $\Delta$  der tatsächliche Abstand der Fermikomponenten,  $\delta$  jener der gestörten Schwingungen.

*R* kann aus dem Spektrum auf  $10 \pm 2$ ,  $\Delta$  auf  $23,5 \pm 1$  cm<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Berücksichtigt man mit *R* und  $\Delta$  ihre entsprechenden Fehlergrenzen, so erhält man mit (3) und (4):

$$\delta = 19.2 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$$
$$W_{ni} = 7.4 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$$
$$v_4 = 1212.6 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$$
$$(v_3 + v_6) = 1193.6 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieses Ergebnis erscheint sinnvoll; da es die richtige Lage für  $(v_3 + v_6)$  ergibt, dürfte auch jene von  $v_4$  zutreffen. Die Fermiresonanz zwischen  $(v_3 + v_6)$  und  $v_4$ wirkt sich auch auf die Obertöne aus (Tabelle 4), bei denen stets das Fermidublett  $\{(v_3 + v_6), v_4\}$  auftritt; es ist im folgenden sowie in Tabelle 4 mit F abgekürzt. Zum Teil beobachtet man sogar, daß neben F noch weitere Schwingungsniveaus an der Resonanz beteiligt sind. Der Bereich 2100–2500 cm<sup>-1</sup> bietet hierfür ein interessantes Beispiel. Neben  $v_1$  (2261 cm<sup>-1</sup>) treten relativ intensiv Banden bei 2150 cm<sup>-1</sup> und bei 2410 cm<sup>-1</sup> auf (Abb. 4), bei denen es sich um ein Fermimultiplett in  $A_1$  handelt, an dem die  $A_1$ -Komponenten von  $(F + v_5)$ ,  $(F + v_4)$  sowie  $v_1$  beteiligt sind. Wie groß die hieraus resultierende Verschiebung von  $v_1$  ist, läßt sich im Moment nicht sagen; da jedoch diese Bande die mittlere Komponente des Multipletts darstellt, dürften sich die Einflusse auf ihre Frequenzlage teilweise kompensieren. Nahezu die gleichen



Abb. 6.  $r_2$ , DCF<sub>3</sub>. A: Gemessene Kontur; B: Berechnete Kontur. 10 Torr.  $T \simeq 25^{\circ}$ C, Auflösung 0,40 cm<sup>-1</sup>. Ein Achsenabschnitt  $\triangle 5$  cm<sup>-1</sup>.

J	P	R	J	Р	R
4		697,89	29	674,78	713,91
5		98,48	30	74,00	14,56
6			31	73,28	15,18
7		99,77	32	72,60	15,78
8			33	71,96	16,33
9		701,09	34	71,36	17,01
10	688,04	01,78	35	70,69	17,52
11	87,37	02,48	36	69,82	18,05
12	86,62	03,10	37		18,66
13	85,88	03,82	38		19,31
14	85,19	04,44	39		19,92
15	84,52	05,07	40	67,05	20,57
16	83,85	05,62	41	66,30	21,13
17	83,11	06,27	42	65,70	21,77
18	82,45	06,88	43	64,94	22,24
19	81,70	07,52	44	64,31	22,81
20	80,98	08,15	45	63,50	23,53
21	80,32	08,83	46	62,89	
22	79,68	09,52	47		
23	78,92	10,17	48		25,20
24	78,28	10,80	49		
25	77,57	11,50	50		26,45
26	76,87	12.09	51		27,10
27	76,15	12.75	52		
28	75,48	13,33			

Tabelle 6. DCF<sub>3</sub>,  $\nu_3$ . Linienlagen in cm<sup>-1</sup> (auf Vakuum korrigiert). Relative Genauigkeit etwa  $\pm 0.05$  cm<sup>-1</sup>



Abb. 7.  $r_3$ , DCF<sub>3</sub>. A: Gemessene Kontur; B: Berechnete Kontur. 40 Torr.  $T \simeq 25^{\circ}$ C, Auflösung 0,40 cm<sup>-1</sup>. Ein Achsenabschnitt  $\triangle 5$  cm<sup>-1</sup>.

Tabelle 7. DCF<sub>2</sub>,  $v_5$ . Lunienlagen (Q-heads) in cm<sup>-1</sup> (auf Vakuum korrigiert) Relative Genauigkeit etwa  $\pm 0.05$  cm<sup>-1</sup>

<i>K</i> ″	PQK	RQK	<i>K</i> ″	PQK	RQK
0	······································	974,60	13		
1	975,26	74,09	14		966,63
2	75,88	73,46	15	983,00	66,10
3	76,42	72,78	16	83,63	
4	77,08	72,34	17		
5		71,54	18	84,77	64,30
6	78,12	71,14	19		
7	78,65	•	20		
8		69,96	21	86,46	62,58
9	79,70	69,55	24	88,12	60,77
10		69,02	27		59,13
11		68,45	30		57,49
12	81,35	67,82			



Abb. 8.  $v_5$ , DCF<sub>3</sub>. A: Gemessene Kontur; B: Berechnete Kontur. 10 Torr.  $T \simeq 25^{\circ}$ C, Auflösung 0,35 cm<sup>-1</sup>. Ein Achsenabschnitt  $\triangle 10$  cm<sup>-1</sup>.

relativen Bandenlagen und Bandenstrukturierungen wie im Bereich von 2100-2500 cm<sup>-1</sup> erscheinen noch einmal zwischen 3200 und 3600 cm<sup>-1</sup> beim Oberton aus dem eben besprochenen Multiplett und  $v_2$ .

 $v_5$ , die näherungsweise als rocking-Schwingung angesprochen werden kann, liegt bei 975 cm<sup>-1</sup> und besitzt *PR*-Struktur. Bei höherer Auflosung treten die intensivsten *Q*-heads deutlich hervor (Abb. 8a). Ihre Lagen (Tabelle 7) werden wiedergegeben durch

$$\nu = 974,63 - 0,5677 K - 2,3 \cdot 10^{-4} K^2.$$

Unter Verwendung des bekannten  $\alpha_5^B$  führt dies auf  $v_0 = 975,05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_5 = 0,75$ und  $\alpha_5^A \simeq 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Leicht abweichende Werte ergeben sich aus der besten berechneten Bandenkontur (Abbildung 8B):  $v_0 = 975,15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_5 = 0,73$  und  $\alpha_5^A = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Die Konturberechnung reagiert sehr empfindlich auf Änderungen von  $\zeta_5$  und  $\alpha_5^B$ .

 $v_6(\delta_{as \ CF_8})$  bei 502,4 cm<sup>-1</sup> zeigt schließlich das Aussehen einer Parallelbande. Bei der in diesem Bereich niedrigstmöglichen spektralen Spaltbreite von 0,85 cm<sup>-1</sup> konnten *P*- und *R*-Zweig nicht weiter aufgelöst werden. Die Bandenkontursimulation reproduziert diese Bande nicht so gut wie etwa  $v_6$  von HCF<sub>3</sub>; trotzdem gelangt man mit einiger Sicherheit zu  $\zeta_6 = -0,73$  und  $A' = 0,1889_2$  cm<sup>-1</sup>. Dieser Wert für  $\zeta_6$  stimmt mit dem von MAES *et al.* [20] aus Mikrowellendaten ermittelten von -0,75gut uberein.

	Q	11,0 • 10-4 (a)	7,2 · 10-4 (a)	I	1	1	$(11,0 \pm 2,8) \cdot 10^{-4}$	$(9,5\pm 2,0)\cdot 10^{-4}$	$(3,8\pm0,6)\cdot10^{-4}$	ł	$\sim 5.4 \cdot 10^{-4}$ (a) (4.5 + 1.5) · 10^{-4}	$(1,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	$-7.5\pm0.2$	$-0.45 \pm 0.45$	$-2,25\pm0,1$	I	$-2,36 \pm 0,1$
nd DCF <sub>3</sub>	DCF <sub>8</sub> B	1	$18,50 \cdot 10^{-4}$ $6,88 \cdot 10^{-4}$	4,26 • 10 <del>~ 4</del>	3,14 · 10-4	-0,66 • 10-4	1	-	1	I	I	-	]	ŀ	ł	I	
<sup>-1</sup> ] sowie ζ <sub>1</sub> fur HCF <sub>3</sub> ι	F	13,2 • 10-4 [11]	18,3 · 10 <sup>-4</sup> [11] 	I	1	ł		1		1	ł	I		1	1	1	1
$\alpha_i^{\mathcal{A}}, x_{ij}$ und $v_0$ [alle in cm	Q		$(6,5\pm1,0)\cdot10^{-4}$	$(2,0\pm 0,6)\cdot 10^{-4}$	1	1	1		$(7, 6 \pm 1, 0) \cdot 10^{-1}$	$\sim$ 7 · 10 <sup>-4</sup> (a) (3,8 $\pm$ 0,9) · 10 <sup>-4</sup>	1	$(2,8\pm0,9)\cdot10^{-4}$		I	1	$-2,35 \pm 0,1$	$0.95 \pm 0.05$
Tabelle 8. $\alpha_{i}^{B}$ ,	HCF <sub>3</sub> B	I	6,51 • 10-4	ł	ł	$-1,426 \cdot 10^{-4}$	1	I	ł	ļ	1	1	1	1	1	I	1
	¥	$\begin{array}{c}1,62\cdot10^{-4}[8]\\2,5\cdot10^{-4}[4]\\1.83\cdot10^{-4}[9]\end{array}$	$4, 3 \cdot 10^{-6} [6]$ 7 \cdot 10^{-6} [5]	$2,1 \cdot 10^{-4} \begin{bmatrix} 4 \\ 4 \end{bmatrix} \\ 3,45 \cdot 10^{-4} \begin{bmatrix} 7 \\ 7 \end{bmatrix} \\ 3,6 \cdot 10^{-4} \begin{bmatrix} 11 \\ 11 \end{bmatrix}$		1	1	1:	$3 \cdot 10^{-4} [6]$	1	1	1	1	1	ł	1	1
		α <sub>1</sub> B	α <sup>3</sup> <sup>B</sup> α <sup>3</sup> B	a s	α <sup>5</sup> <sup>B</sup>	α <sub>6</sub> B	¢1⁴	α <sub>8</sub> 4	¢84	×44	αs₄	α <sub>6</sub> 4	x <sub>15</sub>	x <sub>16</sub>	$x_{26}$	$x_{33}$	x <sub>36</sub>

A. RUOFF, H. BÜRGER und S. BIEDERMANN

			Bandenursprung $\nu_0$			
r'	ł		3034,2†	2261,30[11]		2261,11 (a)
	1139,5 [5]†		1140,7+	1111,25[11]		1111,2
۰ <u>۴</u>	699,99 [6]		700,0	1		694,61 (a)
¥4	1377,48 [5]		1377,27 (8)	1		1212,6**
76 8	I		1152**			(975,05 (a) (975,15
°4	1		508,1†	***		502,4†
<u>5</u> .	0,95 [5]		0,995 (a)			
ζs	I	I	000,0 ± 688,0	I	I	0,75 (a)
ζ,	0,83 [5]	$-0.80 \pm 0.01$ [20]	$-0,79 \pm 0,01$	1	$-0.75\pm0.01\pm[20]$	$0.73 \pm 0.02$ -0.73 $\pm 0.02$
* At	us Obertonen; durch Fe	rmi-Resonanz etwas gestor	it.			

† Absorptions maximum des Q.Zweiges. ‡ Mit genauerem  $A_0$ . Wert berechnet. \*\* Siehe Text.

A: IR-Untersuchungen bei höherer Auflösung.
 B. Ergebnisse der Mikrowellenspektroskopie, falls micht anders angegeben nach [11].
 C: Diese Arbeit; mit (a) bezeichnete Größen sind wie ublich nach (1) und (2), alle anderen durch Bandenkontursimultation bestimmt.

1375

Alle Molekülkonstanten von  $HCF_3$  und  $DCF_3$ , die aus den Grundschwingungen mit Hilfe der Bandenkonturberechnung oder nach (1) oder (2) gewonnen wurden, sind mit ihren absoluten Fehlern in Tabelle 8 zusammengestellt. Soweit für diese Größen Vergleichswerte aus bisherigen spektroskopischen Untersuchungen (IR, Mikrowellen) bekannt sind, ist deren Übereinstimmung mit unseren Werten in der Regel gut. Eine gewisse Diskrepanz zeigt sich nur bei  $x_{36}$ . Ihrem negativen Vorzeichen bei DCF<sub>3</sub>, das durch die Abschatzung der Fermiresonanz von  $v_4$  und  $(v_3 + v_6)$ als gesichert bezeichnet werden kann, steht ein positives Vorzeichen dieser Anharmonizitatskonstanten beim  $HCF_3$  gegenuber. Hierfur kann im Moment noch keine Erklärung gegeben werden.

Insgesamt konnten aus der Lage von Ober- und Grundtönen keine einigermaßen sicheren Anharmonizitätskonstanten berechnet werden, da ein großer Teil der Obertone durch Fermiresonanz beeinflußt wird und weiterhin ihre Lage nicht genau genug bekannt ist.

Anerkennungen—Wir danken Herrn Prof. Dr. F. R. KEßLER, Braunschweig, fur die Erlaubnis zu Messungen am Perkin-Elmer 225, Frl. J. SPEYER fur ihre Hilfe bei Programmierarbeiten und der Kali-Chemie AG, Hannover, fur die Überlassung von HCF<sub>3</sub>. Besonderen Dank schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft fur die Bereitstellung der Spektrographen.