

Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von CF_3 -Verbindungen—IV*. $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$

H. BÜRGER und J. CICHON

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig

J. GROBE und R. DEMUTH

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt, B.R.D.

(Received 30 March 1972)

Abstract—The gas phase i.r. and liquid phase Raman spectra of $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ and $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$ have been recorded. The spectra are assigned on the basis of a normal coordinate analysis which made use of a LSFF for the CF_3 groups and transfer of force constants from similar $X(\text{CF}_3)_3$ compounds.

EINFÜHRUNG

VOR KURZEM haben wir über die Schwingungsspektren der Verbindungen $X(\text{CF}_3)_3$ mit $X = \text{P}$, As und Sb berichtet [3]. Hier war es uns gelungen, durch Übertragung eines vom $\text{HCF}_3/\text{DCF}_3$ abgeleiteten, alleine durch Meßgrößen determinierten Kraftfeldes [1, 2] nach dem Prinzip des 'local symmetry force field, LSFF' [4] eine sichere Interpretation der Spektren zu erreichen.

Im Vergleich mit den bereits untersuchten $X(\text{CF}_3)_3$ -Verbindungen stellen die im folgenden abgehandelten Verbindungen $\text{H(D)}X(\text{CF}_3)_2$ zwar physikalisch kleinere Moleküle dar, doch sind sie auf Grund ihrer niedrigeren Symmetrie und des Fehlens von Entartungen spektroskopisch als um die $X\text{H(XD)}$ -Gruppe erweitert aufzufassen. Besondere Komplikationen sind dabei durch die beiden $X\text{H(XD)}$ -Deformationsschwingungen in A' und A'' zu erwarten, die im Bereich der hauptsächlichen Molekülschwingungen liegen und die wir durch zusätzliche Untersuchung der deuterierten Spezies erfolgreich zu identifizieren und beschreiben hofften.

Wir berichten im folgenden über die I.R.-Gas- und Raman-Flüssigkeits-Spektren von $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$ und die darauf basierende Normalkoordinatenanalyse.

EXPERIMENTELLES

Substanzen

$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ wurden durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ mit einem Überschuß Jodwasserstoff in Gegenwart von überschüssigem Quecksilber dargestellt [5]. Die analogen deuterierten Verbindungen waren bisher nicht bekannt. Sie wurden in einer analogen Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{XJ}$ ($X = \text{P}$, As) mit DJ und Quecksilber erhalten [6]. Wegen der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Operationen in einer Vakuumapparatur durchgeführt.

* I–III. Mitteilung s. Ref. [1–3].

- [1] A. RUOFF, H. BÜRGER und S. BIEDERMANN, *Spectrochim. Acta* **27A**, 1359 (1971).
- [2] A. RUOFF, H. BÜRGER und S. BIEDERMANN, *Spectrochim. Acta* **27A**, 1377 (1971).
- [3] H. BÜRGER, J. CICHON, J. GROBE und F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1275 (1972).
- [4] T. SHIMANOCHI, *The Molecular Force Field*, in: *Physical Chemistry* (Edited by H. EYRING, D. HENDERSON and W. JOST) Vol. IV p. 233. Academic Press, New York (1970).
- [5] R. G. CAVELL und R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc. (A)* 1308 (1967).
- [6] R. DEMUTH und J. GROBE, *J. Fluorine Chem.* **2**, (1972/73).

Spektren

Die I.R.-Spektren wurden an der Gasphase bei unterschiedlichen Drücken in 10 cm KBr- und Polyäthylen-Küvetten mit einem Gerät Beckman IR 12 im Bereich von $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen; Wellenzahlgenauigkeit scharfer Banden $\pm 1\text{ cm}^{-1}$. Die Raman-Spektren wurden von Herrn Doz. Dr. F. Höfler, Graz, mit einem Gerät Spex Ramalog an den Flüssigkeiten mit HeNe 6328 \AA -Anregung registriert: Wellenzahlgenauigkeit $\pm 2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$. Polarisationszustände sind qualitativ geschätzt.

ERGEBNISSE

Allgemeines

Die Spektren aller Verbindungen sind recht ähnlich. Als typische Beispiele werden in Abb. 1 das IR-Spektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$, in Abb. 2 das Raman-Spektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ wiedergegeben. Die Tabellen 1 und 2 stellen die beobachteten Banden einschließlich der Zuordnung zusammen.

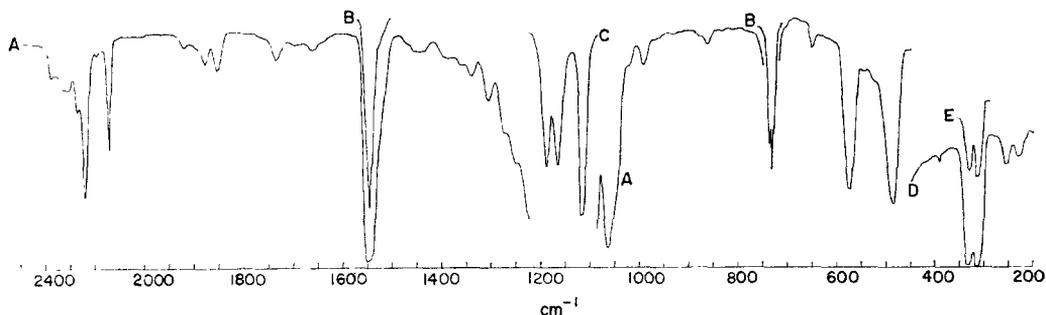


Abb. 1. I.R.-Gas-Spektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$, 10 cm Küvette.
A: 70 Torr, B: 15 Torr, C: 1 Torr, D: 40 Torr, E: 15 Torr.

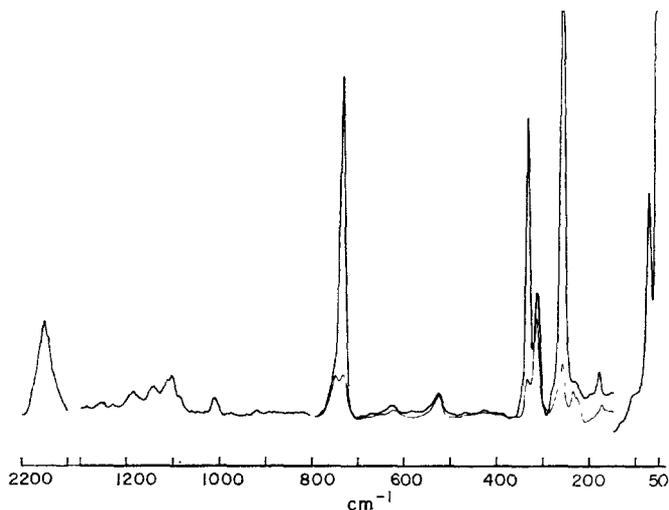


Abb. 2. Raman-Spektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ als Flüssigkeit.

Tabelle 1. I.R.- und Raman-Spektren von $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$

I.R. Gas	$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ Raman flüssig*	I.R. Gas	$(\text{CF}_3)_2\text{PD}$ Raman flüssig*	Zuordnung
255 w	250 wdp	253 w	256 w	
~303 w	278 sp	289 w	283 vs	ρCF_3
443 vs	439 vsp	437 vs	442 vs	νPC
526 m	528 vw	514 m	~526 vw	
561 m	558 vw	565 w	570 vw	$\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$
	657 vw?			
808 vs				
855 s	852 mdp	643 s	648 m	$\delta\text{PH(D)}$
718 w		712 w		
749 vsPQR	743 vsp	752,5 sPQR	748 vs	$\delta_s\text{CF}_3$
		1033 w	$2 \times 514 = 1028$	
1124/1129 vvs	1109 w	1124/1128,5 vvs		
	1115 w		1116 vw	νCF
1139/1144 vvssh		1142,5 vvssh		
1180 vvs		1177 vvs	1162 vw	
1212 vvs		1211 vvs	1220 vw	
1271 vwsh	526 + 749 = 1275			
1388 vw	255 + 1139 = 1394	1391 w	253 + 1142,5 = 1395,5	
1579 vw	443 + 1139 = 1582	1535 m		
		1541 m	$3 \times 514 = 1542?$	
2360 s		1712 s		$\nu\text{PH(D)}$
1874 vw	749 + 1124 = 1873	1873 vw	752,5 + 1124 = 1876,5	
1891 vw	749 + 1139 = 1888	1907 vw		
1920 vw	749 + 1180 = 1929			
1959 vw	749 + 1212 = 1961			
2029 vw				
2263 m	1124 + 1139 = 2263	2264 m	1124 + 1142,5 = 2266,5	
2299 w	1124 + 1180 = 2304	2293 vwsh	1124 + 1177 = 2301	
2387 vwsh	1180 + 1212 = 2392			
2419 vwsh	$2 \times 1212 = 2424$			
3196 vw	855 + 2360 = 3215			

* Fehlt eine Intensitätsangabe, so handelt es sich um den Zuordnungsvorschlag des nebenstehenden I.R.-Kombinations- bzw. Obertons.

Die Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{XH(D)}$ gehören bei symmetrischer Orientierung der CF_3 -Gruppen zur Punktgruppe C_s . Die Verteilung der 24 Grundschwingungen ν_1 – ν_{24} auf die einzelnen Rassen ist in Tabelle 3 aufgeführt. Ihre Trägheitsmomente besitzen folgende Werte (in $\text{amu} \cdot \text{Å}^2$):

	$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$	$(\text{CF}_3)_2\text{PD}$	$(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$	$(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$
I_A	198,79	204,70	264,05	269,46
I_B	587,08	588,02	634,98	636,04
I_C	632,42	637,96	746,78	751,74

(Angenommene Geometrie siehe Normalkoordinatenanalyse).

Aus den Spektren ist ersichtlich, daß die Entartung der Schwingungen $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$, $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ und ρCF_3 nicht aufgehoben ist. Im folgenden sowie bei der Normalkoordinatenanalyse werden diese Schwingungen deshalb als entartet betrachtet.

Tabelle 2. I.R.- und Raman-Spektren von $(CF_3)_2AsH$ und $(CF_3)_2AsD$

I.R. Gas	$(CF_3)_2AsH$ Raman flüssig	I.R. Gas	$(CF_3)_2AsD$ Raman flüssig	Zuordnung
			76 m	
	103 w		101 w	
			150 w	
	182 wp		186 vw	$\delta_{As}C_3$
~ 225 vw	233 vwdp	233 w	236 vw	
263 w	258 vsp	261 w	260 vs	ρCF_3
316/322 m	314 mdp	316/320 m	314 s	
355 m	333 sp	336 m	338 vs	νAsC
487 w				
522 w-m	524 wdp	525 sh	~ 500 w	$\delta_{as}CF_3$
653,5 vw		486 m		
	753 wdp	575 m	578 m	$\delta_{AsH(D)}$
	624 vw?	625 vw	~ 660 vw?	
	735 sp	734,5 sPQR	~ 737 vs	$\delta_s CF_3$
734,5 vsbPQR	335 + 522 = 857	866 vw	336 + 525 = 861	
861 vvw		995 vw		
995 vw				
~ 1070 sh	335 + 734,5 = 1069,5	1068 m	336 + 734,5 = 1070,5	
1122 vvs	1118 w	1119/1122 vvs	1110 w	
1135 sh				νCF
1170 vvsb	1150 vw	1168 vvs	1148 vw	
1189 vssh	1190 vw	1190 vvs	1188 vw	
1254 w	522 + 734,5 = 1256,5	~ 1250 sh	525 + 734,5 = 1259,5	
		~ 1275 sh		
		1307 w	186 + 1119 = 1305	
1342 vw	225 + 1122 = 1347	1344 vw	233 + 1119 = 1351	
1365 vvw				
~ 1445 vvw				
~ 1655 vw		1737 vw		
1855 vw	734,5 + 1127 = 1854,5	1857 vw	734,5 + 1119 = 1853,5	
		1880 vw	734,5 + 1148 = 1882,5	
		1923 vvw	734,5 + 1190 = 1924,5	
2148 vs	2151 m	1548,5 s	1551 m	$\nu AsH(D)$
		2149 vw	AsH	
2246 m	2 \times 1122 = 2244	2245 m	2 \times 1119 = 2238	
2278 vw	1122 + 1170 = 2292	2273 vw	1119 + 1168 = 2287	
2324 vvw	1135 + 1189 = 2324			
3342 vvw		3060 vvw		

Tabelle 3. Grundschnwingungen der Moleküle $(CF_3)_2XH(D)$

A'	A''	Schnwingungsform
ν_1, ν_2	ν_{14}, ν_{15}	$\nu_{as}CF_3$
ν_3	ν_{16}	ν_sCF_3
ν_4	ν_{17}	δ_sCF_3
ν_5, ν_6	ν_{18}, ν_{19}	$\delta_{as}CF_3$
ν_7, ν_8	ν_{20}, ν_{21}	ρCF_3
ν_9	ν_{22}	νXC_2
ν_{10}		δXC_2
ν_{11}		$\nu XH(D)$
ν_{12}	ν_{23}	$\delta XH(D)$
ν_{13}	ν_{24}	τ

Zuordnung. CF_3 -Schnwingungen

Die Zuordnung der inneren Schnwingungen der CF_3 -Gruppe schließt sich sehr eng an jene der $(CF_3)_3X$ -Verbindungen [3] an:

1100–1220	νCF_3
~ 740	$\delta_s CF_3$
~ 530	$\delta_{as} CF_3$
230–280	ρCF_3

Die Lage dieser Schwingungen entspricht ohne Ausnahme jener in den $X(\text{CF}_3)_3$ -Verbindungen. Auch beim Übergang $(\text{CF}_3)_3\text{XH} \rightarrow (\text{CF}_3)_2\text{XD}$ bleiben diese Schwingungen bis auf ein bis zwei Ausnahmen innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert: die $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ zugehörige Raman-Linie sinkt bei $X = \text{As}$ um $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$, ihr I.R.-Gegenstück bei $X = \text{P}$ um $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$. Gleichzeitig steigt in diesem Fall die scharfe, intensive I.R.-Bande von $\delta_s\text{CF}_3$ von 749 auf $752,5 \text{ cm}^{-1}$ an. Hier liegt ohne Zweifel eine Kopplungsabstoßung mit $\delta\text{XH}(\text{D})$ (ν_{12} , ν_{23}) vor, die übrigens auch von der weiter unten beschriebenen Normalkoordinatenanalyse richtig wiedergegeben wird. Ihr Gang ist ein guter Hinweis auf die Lage von $\delta\text{XH}(\text{D})$.

Schwingungen des $\text{C}_2\text{XH}(\text{D})$ -Gerüsts

Bei unseren früheren Untersuchungen [3] hatte sich gezeigt, daß PC- und AsC-Koordinaten überwiegend an Schwingungen bei ~ 450 bzw. $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ beteiligt sind, daneben jedoch auch in geringerem Umfang zu den Frequenzen mit den Zuordnungen $\delta_s\text{CF}_3$, νCF_3 und ρCF_3 beitragen. Diese ausgeprägten Kopplungen sind eine spezifische Eigenschaft von $X(\text{CF}_3)_n$ -Verbindungen, und sie kehren auch in den hier abgehandelten Verbindungen wieder. So sind im $(\text{CF}_3)_2\text{PH}(\text{D})$ ν_9 und ν_{22} bei 440 cm^{-1} zufällig entartet und ν_8 und $\nu_6\text{P}(\text{CF}_3)_3$ bei 450 und 464 cm^{-1} vergleichbar. Im $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}(\text{D})$ liegt ν_9 ($\sim 335 \text{ cm}^{-1}$) über ν_{22} ($\sim 320 \text{ cm}^{-1}$); der Vergleich mit $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ ($345/335 \text{ cm}^{-1}$) bestätigt die Erfahrungen vom $(\text{CF}_3)_2\text{PH}(\text{D})$. Die Zuordnung der XH- und XD-Valenzschwingungen steht außer Zweifel und bedarf keiner Diskussion. Allerdings ist die Lage dieser Schwingungen bemerkenswert hoch: $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ 2360 cm^{-1} gegenüber $2240,5$ im F_2PH [7], 2290 im $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ [8], ~ 2325 im PH_3 [9], 2295 im Phosphiran $(\text{CH}_2)_2\text{PH}$ [10, 11], 2290 im $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ [12] sowie 2280 im $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ [13], und ähnlich $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ 2148 cm^{-1} im Vergleich zu 2120 im AsH_3 [14], 2071 im $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ [12] und 2080 im $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{AsH}$ [13].

Größere Probleme birgt jedoch die Zuordnung der XH- bzw. XD-Deformationsschwingungen ν_{12} und ν_{23} in sich. Hier ist damit zu rechnen, daß angesichts des halogenähnlichen Schwingungsverhaltens der CF_3 -Gruppe die Schwingungsfrequenzen weit unter die Werte der Hydride XH_3 bzw. XD_3 absinken. Insgesamt lassen sich der Literatur nur wenige Anhaltspunkte entnehmen, und selbst beim kürzlich untersuchten Phosphiran und seinen Deuterierungsprodukten gehen die Meinungen auseinander [10, 11]. Tabelle 4 stellt einige Literaturwerte zusammen.

Für unseren Zuordnungsvorschlag sprechen mehrere Argumente. Einmal sind es die intensiven Banden bei $855/808/643$ bzw. $753/575/486 \text{ cm}^{-1}$, die sich keinen anderen Schwingungen zuordnen lassen. Als nächstes stützen wir uns auf die

-
- [7] R. W. RUDOLPH und R. W. PARRY, *Inorg. Chem.* **4**, 1339 (1966).
 [8] H. C. BEACHELL und B. KATLAFSKY, *J. Chem. Phys.* **27**, 182 (1957).
 [9] R. E. WESTON und M. H. SIRVETZ, *J. Chem. Phys.* **20**, 1820 (1952); L. V. BELYAVSKAYA, V. N. SHABUR und V. P. MOROZOV, *Opt. Spectry.* **25**, 31 (1968); J. C. WHITMER, *J. Chem. Phys.* **56**, 1050 (1972).
 [10] R. W. MITCHELL, L. J. KUZMA, R. J. PIRKLE und J. A. MERRITT, *Spectrochim. Acta* **25A**, 819 (1969).
 [11] S. CHAN, H. GOLDWHITE, H. KEYZER und R. TANG, *Spectrochim. Acta* **26A**, 249 (1970).
 [12] H. STENZENBERGER und H. SCHINDLBAUER, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1713 (1970).
 [13] H. BÜRGER, U. GOETZE und W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta* **26A**, 671 (1970).
 [14] H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Berlin (1966).

Tabelle 4. PH(D) und AsH(D)-Deformationsschwingungen

Verbindung			Verbindung		
PH ₃	991 (A ₁), 1121 (E)	[9]	AsH ₃	906 (A ₁), 1003 (E)	[14]
PD ₃	730 (A ₁), 806 (E)	[9]	AsD ₃	660 (A ₁), 714 (E)	[14]
DPH ₂	892, 1096 (A'), 969 (A'')	[9]	(CH ₃) ₂ AsH ₂	954, 564	[13]
(CH ₃) ₂ SIPH ₂	1008, 620	[13]			
(CH ₃) ₂ SIPD ₂	762, 486	[13]			
D ₂ PH	909 (A'), 978 (A'')	[9]			
F ₂ PH	1015,7 (A'), 1068 (A'')	[7]			
(C ₆ H ₅) ₂ PH	800	[12]	(C ₆ H ₅) ₂ AsH	710	[12]
[(CH ₃) ₂ Si] ₂ PH	785	[13]			
(CH ₃) ₂ PH	1000 (A'), 1146 (A'')	[8]			
CH ₂ PH	771 (A'), 1026 (A'')	[11]			
CH ₂ CH ₂ PH	769,7 (A'), 580,4 (A'')	[10]			
CH ₂ PD	616,5 (A'), 856,5 (A'')	[11]			
CH ₂ CD ₂ PH	618,2 (A'), 478,2 (A'')	[10]			
CD ₂ PH	730,8 (A'), 563,0 (A'')	[10]			
(CF ₃) ₂ PH	808 (A'), 855 (A'')		(CF ₃) ₂ AsH	654 (A'), 753 (A'')	
(CF ₃) ₂ PD	~643 (A'), 643 (A'')		(CF ₃) ₂ AsD	486 (A'), 575 (A'')	
Cl ₃ SiH	811 (E)	[15]	Cl ₃ GeH	708 (E)	[15]
Cl ₃ SiD	634/555 (E)	[15]	Cl ₃ GeD	509 (E)	[15]

sinnvollen Kraftkonstanten bzw. ihre Verhältnisse sowie die korrekten Isotopenverschiebungen von CF₃-Schwingungen bei der Deuterierung, die aussagen, daß beim (CF₃)₂PH zumindest eine δPH oberhalb 750 cm⁻¹ liegen muß, die dann bei der Deuterierung zwischen δ_{as}CF₃ und δ_{as}CF₃ gerät, bei δAsD sogar in die Nähe von δ_{as}CF₃. Schließlich ergibt sich, wie Tabelle 4 belegt, eine bemerkenswerte Übereinstimmung unserer Zuordnung mit den übersichtlicheren Verhältnissen bei Cl₃SiH(D) und Cl₃GeH(D).

NORMALKOORDINATENANALYSE

Zur Sicherung der getroffenen Zuordnung, zur Beschreibung der Schwingungsformen und zu Aussagen über die Bindungseigenschaften haben wir für alle Verbindungen eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Hierzu gingen wir wie in [3] beschrieben vor und setzten das Kraftfeld einerseits aus den Kraftkonstanten des HCF₃ [2], andererseits denen der X(CF₃)₃-Verbindungen [3] zusammen. Alle F_{ij} , deren zugehörige $G_{ij} = 0$ waren, wurden zu null angesetzt und insgesamt die Einführung von null verschiedener F_{ij} ($i \neq j$) auf ein Minimum beschränkt. Die berechneten Frequenzen wurden durch Variation der Diagonalkraftkonstanten mit sinnvoller Genauigkeit an die Meßwerte angenähert; Abweichungen bei ν_{11} , ν_{12} und ν_{23} als Folge unterschiedlicher Anharmonizität von XH- und XD-Schwingungen wurden gleichmäßig auf XH- und XD-Schwingungen abgewälzt.

[15] H. BÜRGER, S. BIEDERMANN und A. RUOFF, *Spectrochim. Acta* 26A, 1449 (1970) sowie unveröffentlicht.

Den Rechnungen liegt folgende Geometrie zu Grunde:

	$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$	$(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$
r CF	1.342 Å	1.336 Å
r CX	1.937 Å	2.053 Å
r XH	1.421 Å	1.519 Å
\angle CXC, CXH	99.6°	100.1°
\angle FCF	108.5°	108.5°
\angle XCF	110.43°	110.43°

Die geometrischen Daten wurden einerseits von $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ und $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ [16], andererseits von PH_3 und AsH_3 [17] entlehnt. Die Symmetriekoordinaten entsprechen ebenfalls sinngemäß den $\text{X}(\text{CF}_3)_3$ -Verbindungen; ihre Nummerierung entspricht Tabelle 3. Torsionen wurden angesichts ihrer niedrigen Lage in CF_3 -Verbindungen ($<70 \text{ cm}^{-1}$) nicht berücksichtigt. Die folgende Tabelle 5 faßt alle von null verschiedenen Kraftkonstanten zusammen, Tabelle 6 gibt die damit berechneten Frequenzen, die beobachteten Frequenzen sowie die Potentialenergieverteilung wieder. Es wurde nach der FG -Matrix-Methode [18] vorgegangen; G -Matrizen wurden mit Hilfe eines Rechenprogramms aufgestellt [19]. Vollständige Rechenausdrücke können vom erstgenannten Autor angefordert werden.

Die folgende Tabelle 7 stellt einige Kraft- und Wechselwirkungskonstanten für $\text{X}(\text{CF}_3)_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{XH}$ und XH_3 zusammen. Der Vergleich zeigt, daß alle berechneten Kraftkonstanten in sich konsistent sind. In den $(\text{CF}_3)_2\text{XH}$ -Verbindungen ist die XH -Bindung gegenüber XH_3 geringfügig verstärkt, während sowohl CF - als auch XC -Kraftkonstanten die Werte der $\text{X}(\text{CF}_3)_3$ -Verbindungen nicht ganz erreichen.

Tabelle 5. Nicht abstandsnormierte, von null verschiedene Kraftkonstanten (F_r in $\text{mdyn}/\text{Å}$, $F_{r\alpha}$ in mdyn , F_{α} in $\text{mdyn} \cdot \text{Å}$) für $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$

	$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$	$(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$
F_{11}/F_{1414}	5,15/5,06	5,115/5,05
F_{33}/F_{1016}	7,40/7,35	7,52/7,54
F_{44}/F_{1717}	1,73/1,82	1,662/1,75
F_{55}/F_{1919}	1,825/1,545	1,71/1,50
F_{77}/F_{2020}	0,825/0,77	0,795/0,675
F_{99}/F_{2222}	3,02/2,50	2,79/2,20
F_{1010}	0,885	0,70
F_{11}	3,23	2,745
F_{1212}/F_{2323}	0,76/0,70	0,745/0,625
F_{49}/F_{1723}	-0,48	-0,45
F_{79}	-0,10	-0,05
F_{1923}	-0,10	-0,08
F_{2023}	0,02	0
F_{2223}	0,05	0

$F_{15} = F_{1415} = -F_{17} = -F_{1420} - 0,5$; $F_{34} = F_{1617} 0,65$;
 $F_{39} = F_{1622} 0,25$; $F_{57} = F_{1820} - 0,1$; $F_{710} - 0,20$; $F_{910} 0,05$

- [16] H. J. M. BOWEN, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 463 (1954).
 [17] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1962).
 [18] E. B. WILSON JR., J. C. DECUS und P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, Interscience New York (1955).
 [19] P. PULAY, G. BOROSSAY und F. TÖRÖK, *J. Mol. Struct.* **2**, 336 (1968); P. PULAY und W. SAWODNY, *J. Mol. Spectry.* **26**, 150 (1968).

Tabelle 6. Berechnete und beobachtete Schwingungen und ihre Potentialenergieverteilung

(CF ₃) ₂ PH		(CF ₃) ₂ PD		(CF ₃) ₂ AsH		(CF ₃) ₂ AsD		PEV*
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
1216	1212	1212	1211	1191	1190	1190	1190	95(1), 23(5)
1150	1144	1150	1143	1136	1135	1136	1135	65(3), 50(4), 26(9)
742	745	744	748	735	735	735	735	42(3), 36(4), 13(9)
564	561			551		554		74(5), 12(1)
		553	563					69(5), 18(12)
282	278	275	283	259	258	257	260	100(7)
445	439	438	442	333	333	332	338	56(9), 16(4), 10(10)
198	197	196	220	185	182	183	186	95(10)
2370	2360	1704	1712	2164	2153	1541	1548	100(11)
816	808			659	654	482	486	93(12)
		632	643					71(12)
1184	1180	1177	1177	1170	1170	1167	1168	97(14), 20(18)
1137	1129	1137	1126	1124	1122	1124	1119	65(16), 54(17), 22(22)
742	745	742	748					41(16), 39(17), 11(22)
				735	735	735	735	49(17), 35(16), 10(22)
527	526	524	526	520	524			77(18)
						504	500	61(18), 35(23)
252	250	251	256	234	233	233	234	99(20)
446	443	433	437	325	322	322	320	67(22), 10(17)
857	855	643	643	758	753			90(23)
						568	575	64(23), 18(18)

* Potentialenergieverteilung $V(k) = F_{d1a} \cdot L_{ik}^2 \cdot 100 / \sum_{ij} F_{ij} \cdot L_{ik} \cdot L_{jk}$ für $V(k) \geq 10$.

Tabelle 7. Valenzkraft und Wechselwirkungskonstanten in mdyn/Å

	PH ₃ [14]	(CF ₃) ₂ PH	P(CF ₃) ₃ [3]	AsH ₃ [14]	(CF ₃) ₂ AsH	As(CF ₃) ₃ [3]
f_{XH}	3,10	3,23		2,60	2,745	
f_{XC}		2,76	2,86		2,50	2,55
$f_{XC/XC'}$		0,26	0,14		0,29	0,22
\bar{f}_{CF}		5,86	6,04		5,90	6,03
$\bar{f}_{CF/CF'}$		0,76	0,84		0,82	0,85

Bei diesen Werten ist mehr der Vergleich der gleichartig berechneten Kraftkonstanten als ihre absolute Größe relevant, da diese doch stark auf geringe Änderungen der Kopplungsglieder F_{34} , F_{39} und F_{49} und diesen sinngemäßen Gliedern anspricht. Insgesamt liegt die Abhängigkeit aller Kraftkonstanten von der Summe der Gruppenelektronegativitäten ganz auf der Linie der von Goubeau [20] für den Phosphor diskutierten Bindungsverhältnisse.

Anerkennungen—Wir danken Herrn Doz. Dr. F. HÖFLER, GRAZ, für die Aufnahme der Raman-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung des I.R.-Spektrographen.

[20] J. GOUBEAU, *Angew. Chem.* **81**, 343 (1969).