

SCHWINGUNGSSPEKTREN UND KRAFTKONSTANTEN VON PHOSPHORVERBINDUNGEN

JOSEF GOUBEAU

Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart, GFR

ABSTRACT

A short explanation is given for vibration spectra and force constants. The well known results of the different influences due to P—halogens-, P—O, P—S and P—C-bonds are treated. These are the following:

- (1) hybridization of the σ -bonds;
- (2) parts of d_{π} - p_{π} bonds;
- (3) the electronegativities of all bonded atoms; and
- (4) the ionic charge.

Discussed in detail are the vibration-frequencies and force constants of P—N-valence bonds. The dependences of the hybridization, of the d_{π} - p_{π} -bonds and of the ionic charge are similar to the results of the other bonds, but much stronger. The influence of the electronegativities of the other bonded atoms is here not so clear; somewhat clearer is the effect on the force constants. The single P—N-bonds are strongly influenced by coupling with other valence vibrations. Similar effects are also observed at multiple P—N-bonds. These results are discussed.

In consequence of the 'free rotation' a surplus of bands is found (rotation-isomers), normally in phosphorus compounds with the following groups: —O—R, —S—R and —CH₂—R. A special form of the influence of ionic charges is found in the spectra of phosphonium ions. The changes of the spectra by the coordination of phosphorus(III) compounds is briefly discussed.

Finally an attempt is made to show some relations between the results of the vibration spectra and the results of other spectroscopic methods, especially of n.m.r. spectroscopy.

The importance of the facts described is directed towards analytical applications of vibration spectra. With these facts it is possible to construct the spectra of unknown phosphorus compounds.

Die experimentelle Grundlage der nachfolgenden Ausführungen bilden die Schwingungsspektren, zweckmässig Infrarot und Raman. Sie liefern die Frequenzen von Molekülschwingungen, meistens mit einer Genauigkeit von $1-5 \text{ cm}^{-1}$.

Bei der Auswertung der Spektren werden die beobachteten Banden, bestimmten Molekülschwingungen zugeordnet, ein Vorgang der nicht frei von Willkür ist und Irrtümer verursachen kann. Um hier möglichst sicher

vorzugehen, können verschiedene Wege beschritten werden, z.B. das Arbeiten mit Isotopen oder das Studium von Verbindungsreihen, wobei ein Atom oder eine Atomgruppe durch ein anderes Atom oder Atomgruppe systematisch ersetzt wird. Mit der Zahl der untersuchten Verbindungen wächst die Sicherheit der Zuordnung und bei Phosphorverbindungen kann heute von einer grossen Sicherheit gesprochen werden, wenigstens was die Valenzschwingungen anlangt.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass in Verbindungen mit verschiedenen Partnern mit ähnlicher Masse und ähnlicher Bindefestigkeit (Kraftkonstante) Kopplungen der Schwingungen auftreten, welche zu Molekülschwingungen Anlass geben, an denen mehrere Bindungen beteiligt sind, so dass eine Zuordnung zu bestimmten Bindungen fragwürdig wird. Dies gilt natürlich in besonderem Masse von zwei gleichen Bindungen, die zu einer symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung führen. In diesen Fällen werden die Mittel dieser Frequenzen benutzt. Je grösser der Unterschied der Massen der schwingenden Atome und der zwischen ihnen herrschenden Kräfte ist (Kraftkonstante), desto eher kann von einer 'charakteristischen Schwingung' gesprochen werden. Derartige Schwingungen ermöglichen eine Aussage über Bindekräfte. Selbstverständlich lässt sich eine scharfe Grenze nicht ziehen.

In der Auswertung der Spektren kann man einen Schritt weitergehen, indem man aus den zugeordneten Spektren die Kraftkonstanten berechnet, die ebenfalls eine Aussage über eine ganz bestimmte Bindung innerhalb einer Molekel liefern. Hierzu wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Diese sind um so sicherer, je weniger Atome in einer Molekel enthalten sind. Verfahren für kompliziertere Moleküle stossen häufig auf starke Ablehnung, weil mehr Kraftkonstanten (Valenz-, Deformations- und Wechselwirkungskonstanten) zu bestimmen sind, als Frequenzen zur Verfügung stehen, so dass viele numerische Lösungen die beobachteten Schwingungsfrequenzen gut wiedergeben können, so dass dies kein Kriterium für die Brauchbarkeit einer Lösung darstellt. Durch Untersuchung von isotopen Molekülen, durch Übernahme von Konstanten aus ähnlichen Molekülen, durch Nullsetzung von bestimmten Wechselwirkungskonstanten werden für die besonders interessanten Valenzkraftkonstanten Werte erhalten, auf deren Basis die Bindungsverhältnisse diskutiert werden können. Diese Möglichkeit ist vor allem dann gegeben, wenn alle Werte nach einem einheitlichen Verfahren berechnet wurden. Das von uns in Stuttgart benutzte Verfahren von Sawodny, Fadini und Ballein¹ geht von der sicher nicht allgemein gültigen Annahme von charakteristischen Schwingungen aus und berechnet alle Valenz-, Deformations- und Wechselwirkungskonstanten nach einem Minimumsprinzip. Wir verwenden es meistens in der von Becher und Mattes² verbesserten Form. Nach diesem Verfahren sind die meisten der im Nachfolgenden benutzten Kraftkonstanten berechnet. Sie sind in $\text{mdyn}/\text{Å}$ angegeben. Die Brauchbarkeit des Verfahrens konnte durch Vergleich mit den Ergebnissen anderer Verfahren überprüft werden. Allerdings mussten wir die Ergebnisse mit zunehmender Zahl der Atome in den Molekülen immer mit viel Kritik betrachten.

Bei einigen Überlegungen war es zweckmässig auch mit dem Begriff der Bindungsordnung zu arbeiten, die sich aus den Kraftkonstanten ableiten

lässt. Auch hier war es notwendig einheitlich vorzugehen. Wir verwandten das von H. Siebert³ angegebene Berechnungssystem. In *Tabelle 1* sind die im Folgenden betrachteten Grössen und ihre Unsicherheiten zusammengestellt. Daraus resultiert, dass den doppelt abgeleiteten Werten der Bindungsordnung die grösste Unsicherheit anhaftet.

Tabelle 1. Arbeitsgrössen

I. Schwingungsfrequenzen Unsicherheit	ν_m	cm^{-1} Zuordnung, Kopplung
II. Kraftkonstante Unsicherheit	f	$\text{mdyn}/\text{Å}$ Rechenverfahren + I
III. Bindungsordnung Unsicherheit	BO.	–(Verhältniszahl) Rechenverfahren + I + II

Aus den bisherigen Ergebnissen konnten vier Faktoren abgeleitet werden, welche diese drei Grössen bei verschiedenen Phosphor-Element-Bindungen in ähnlicher Weise beeinflussen. Es sind dies: (1) die Hybridisierung der σ -Bindungen; (2) die übrigen Bindungspartner; (3) Mehrfachbindungen ($d_\pi-p_\pi$); und (4) Ionenladungen.

An einigen charakteristischen Beispielen sollen diese Abhängigkeiten kurz demonstriert werden. In *Tabelle 1* sind die Mittel der Schwingungsfrequenzen der P—F- und P—Cl-Bindungen verschiedener Hybridisierung zusammengestellt und auf $sp^3 = 100$ Prozent bezogen. Zum Vergleich sind auch die prozentualen Mittelwerte für f der beiden Bindungen angeführt. Die Auswahl der Beispiele muss immer so getroffen werden, dass alle anderen Beeinflussungen möglichst weitgehend ausgeschlossen sind. Dies gilt in der *Tabelle 1* nur beschränkt für sp^3 , da hier nur OPF_3 und OPCl_3 zur Verfügung stehen mit einem anderen Bindungspartner (Sauerstoff). Beide Grössen nehmen zu mit zunehmendem s -Anteil und nehmen ab mit zunehmenden d -Anteil.

Tabelle 2. Mittlere Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) und Kraftkonstanten verschieden hybridisierter P—F- und P—Cl-Bindungen

	dp	sp^3d^2	p	sp^3	sp^2
ν_m P—F	793	814	871	944	956
ν_m P—Cl	406	424	493	[549]	520
% ν_m P—F	84	86	92	100	101
% ν_m P—Cl	78	82	95	—	101
Mittel f in %	66	62	85	100	105

Für die Beeinflussung durch die übrigen Bindungspartner erwiesen sich zwei Faktoren als wesentlich: einmal deren Elektronegativität, zum anderen deren Zugehörigkeit zu verschiedenen Perioden des Systems. Da diese Abhängigkeiten im weiteren Verlauf noch ausführlich diskutiert werden, so möge ein sehr klares Beispiel genügen, die Abhängigkeit von f P=S von X in verschiedenen Verbindungen des Typus SPX_3 (*Abb. 1*). In den meisten bisher untersuchten Beispielen ergab sich ein klare Zunahme vom ν_m und f mit

zunehmender Elektronegativität der Partner, vorausgesetzt gleiche Periode des Systems. Eine deutliche Erhöhung beobachtet man auch, vor allem bei $P=O$ und $P=S$ beim Wechsel von Elementen der ersten Achterperiode zu Elementen höherer Perioden.

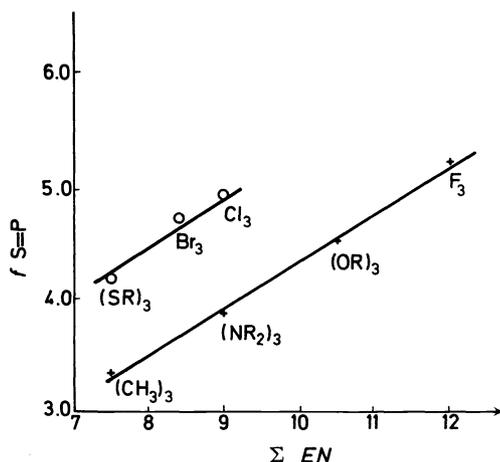


Abb. 1. Abhängigkeit $f_{S=P}$ in $S=PX_3$ von der Elektronegativität von X.

+ Elemente der ersten Achterperiode, O Elemente höherer Perioden.

Eine weitere sehr wichtige Rolle spielt die Art der Bindung, die vor allem bei Sauerstoff und Schwefel sehr verschieden sein kann, nämlich einbindig und zweibindig. Die Frequenzen und Kraftkonstanten dieser beiden Bindungsarten unterschieden sich so stark (Tabelle 3), dass man von Einfach- und Doppelbindungen spricht.

Tabelle 3. Mittlere Schwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten von ein- und zweibindigen Chalkogenatomen in Phosphorverbindungen

	$P_4O_6O_4^4$	$(CH_3O)_3PO^5$	$P_4S_6S_4^4$	$(CH_3S)_3PS^5$
ν_m zweibindig	816	817	467	519
ν_m einbindig	1393	1283	683	700
f zweibindig	5.25	4.76	2.30	2.47
f einbindig	11.0	9.76	3.60	4.16

Schliesslich werden die Spektren auch noch durch Ionenladungen beeinflusst und zwar nicht nur die Bindungen an denen man den Sitz der Ionenladungen annimmt, sondern ganz allgemein an allen gebundenen Atomen. Dies ist in Tabelle 4 an P—F-Bindungen demonstriert. Den Ionen sind möglichst analog zusammengesetzte Moleküle gegenübergestellt. Die negative Ionenladung verursacht eine deutliche Erniedrigung der Frequenzen und Kraftkonstanten und wirkt wie die Erniedrigung der Elektronegativität.

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON PHOSPHORVERBINDUNGEN

 Tabelle 4. Abhängigkeit von ν_m P—F (cm^{-1}) und f P—F ($\text{mdyn}/\text{\AA}$) von der Ionenladung

Ionen	ν_m P—F	f P—F	Moleküle	ν_m P—F	f P—F
F_2PO_2^-	846	5.25 ⁶	$\text{F}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)$	923	5.78 ⁷
F_2POS^-	806	4.36 ⁶	$\text{F}_2\text{PS}(\text{OCH}_3)$	896	5.64 ⁷
F_2PS_2^-	777	3.98 ⁶	$\text{F}_2\text{PS}(\text{SCH}_3)$	908	
FPO_3^{2-}	701	3.8 ⁸	$\text{FPO}(\text{OCH}_3)_2$	892	5.20 ⁷

Da die Phosphor–Halogen und Phosphor–Chalkogen-Bindungen bereits sehr gründlich und vielseitig untersucht worden sind, so sollen im Nachfolgenden die Verhältnisse der Phosphor–Stickstoff-Bindungen näher überprüft werden. An dieser Bindungsart können wir alle Einflüsse studieren. Zur Untersuchung des Einflusses der Hybridisierung benötigen wir Beispiele, in denen nur Stickstoff an Phosphor gebunden ist. Das trifft zu für p in $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ und für sp^3 in $\text{RNP}(\text{NR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$). Diesen Beispielen kann als weiteres das dimere $[\text{Cl}_3\text{PNR}]_2$ hinzugefügt werden, was einigermaßen gerechtfertigt ist, da Chlor und Stickstoff ungefähr gleiche Elektronegativität besitzen. Dieses Dimere enthält fünfbindigen Phosphor mit einer achsialen (pd) und einer äquatorialen (sp^2) P—N-Bindung⁹, deren Mittel in die Tabelle 5 aufgenommen wurden. Es muss aber betont werden, dass wegen der Vielzahl der Banden in dieser Verbindung die getroffene Zuordnung als nicht gesichert zu betrachten ist. Die durch Hybridisierung bedingten Änderungen entsprechen im Grossen und Ganzen den in Tabelle 1 angeführten Beispielen. Es fällt höchstens auf, dass der Unterschied zwischen p und sp^3 besonders gering ist.

Tabelle 5. Mittlere Valenzschwingungsfrequenzen verschieden hybridisierter P—N-Bindungen.

	$[\text{Cl}_3\text{PNR}]_2$ ¹⁰ dp	$\text{P}(\text{NR}_2)_3$ ¹¹ p	$\text{RNP}(\text{NR}_2)_3$ ¹⁰ sp^3	$[\text{Cl}_3\text{PNR}]_2$ ¹⁰ sp^2
ν_m P—N	544	663	683	697
ν P—N $sp^3 = 100\%$	80	97	100	102
ν_m P—F = 100%	84	92	100	101
ν_m P—Cl = 100%	78	95	—	101

Zur Demonstration der besonderen Verhältnisse der P—N(CH₃)₂-Einfachbindungen in Bezug auf ihre Abhängigkeit von den übrigen Partnern in sp^3 -hybridisierten Verbindungen muss an Hand einiger ausgewählter Beispiele das Verhalten der übrigen Phosphorbindungen dargestellt werden. In Abb. 2 sind die ν_m P—F von 13 verschiedenen sp^3 -Phosphor–Fluor-Verbindungen gegen die Summe der Elektronegativitäten aller Bindungspartner aufgetragen, getrennt nach P=O- (+) und P=S- (⊙) Verbindungen. Es resultiert mit einer verhältnismässig geringen prozentualen Fehlerbreite eine klare Zunahme von ν_m P—F mit der Summe der Elektronegativitäten. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die Werte der P=S-Verbindungen um

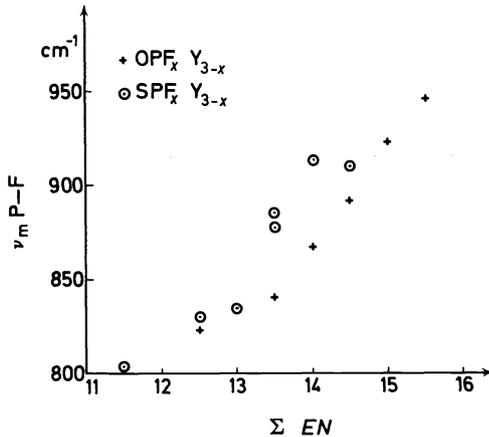


Abb. 2. Abhängigkeit von ν_m P—F in Verbindungen XPF_nY_{3-n} von der Summe der Elektronegativitäten.
+ O=P-Reihe o S=P-Reihe.

ein Geringes höher liegen als die der P=O-Verbindungen. Ob dies mit einer Kopplung von ν P—F mit der tiefer liegenden ν P=S oder auf die verschiedene Stellung von Sauerstoff und Schwefel im Periodensystem erklärt wird, ist im Hinblick auf den innerhalb der Fehlergrenze liegenden Effekt ohne Bedeutung. Um den Unterschied zwischen ν_m und f zu erläutern sind in Abb. 3 die Werte von f P—F derselben Verbindungen in derselben Weise gegen ΣEN aufgetragen. Die Abhängigkeit tritt noch deutlicher in Erscheinung. Für alle bisher untersuchten Verbindungen lässt sich eine lineare Beziehung zwischen beiden Grössen aufstellen:

$$f \text{ P—F} = 0.58 \times \Sigma EN - 2.75^{12}$$

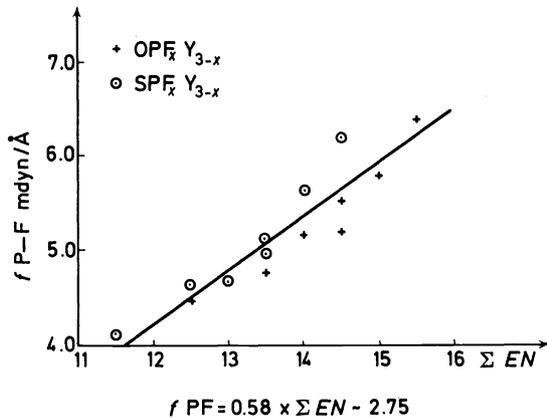


Abb. 3. Abhängigkeit von f P—F in Verbindungen XPF_nY_{3-n} vom ΣEN .
+ O=P-Reihe o S=P-Reihe.

die alle Werte mit einer mittleren Genauigkeit von ± 4 Prozent wiedergibt. Würde man die P=O- und P=S-Werte trennen, so würden zwei parallele Geraden in geringen Abstand resultieren und die prozentualen Abweichungen der Einzelwerte würden noch niedriger liegen. Im Hinblick auf die spätere Diskussion muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass keiner der Werte in auffälliger Weise herausfällt.

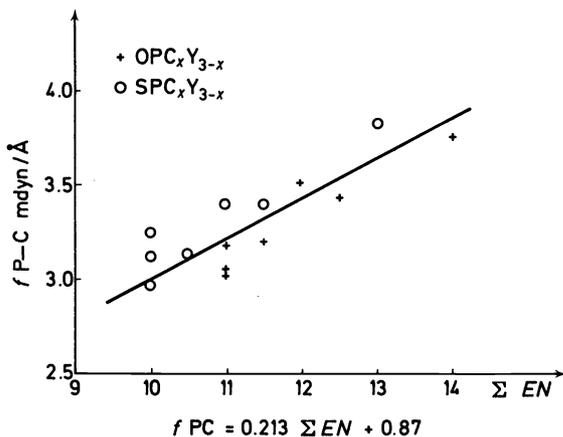


Abb. 4. Abhängigkeit von f_{P-CH_3} in Verbindungen $XP(CH_3)_nY_{3-n}$ von ΣEN .
+ O=P-Reihe, O S=P-Reihe.

Um zu zeigen, dass diese Abhängigkeit allgemein gültig ist, sind in Abb. 4 die Werte von f_{P-CH_3} gegen ΣEN aufgetragen. Den Kraftkonstanten ist gegenüber dem Mittel der Schwingungsfrequenzen der Vorzug zu geben, da bei diesen die Zusammenhänge deutlicher zu beobachten sind. Auch hier ergibt sich eine lineare Abhängigkeit beider Grössen, die sich folgendermassen formulieren lässt:

$$f_{P-CH_3} = 0.213 \times \Sigma EN + 0.87^{12}$$

wiederum mit einem mittleren Fehler von ± 5 Prozent. In ähnlicher Weise lassen sich auch die Zusammenhänge für $P-OCH_3$, $P-Cl$, $P-SCH_3$ und natürlich auch für $P=O$ und $f_{P=S}$ darstellen. Die Gerade für f_{P-CH_3} besitzt die geringste Steigung. Bei dieser Bindung kann nur der induktive Effekt wirksam werden, während bei allen anderen Bindungen auch eine Änderung der π -Bindungsanteile in Frage kommt.

In Abb. 5 sind nun die Werte von $\nu_m P-N(CH_3)_2$ für alle 19 bisher untersuchten sp^3 -Verbindungen gegen die Summe der Elektronegativitäten aufgetragen. Auch hier sind die P=O-Verbindungen (+) von den S=P(○) und Se-P(○)-Verbindungen unterschiedlich eingezeichnet. Das resultierende Bild gleicht mehr einem Sternenhimmel als einem geschlossenen Kurvenzug. Auffällig ist der grosse Unterschied zwischen der O=P- und S(Se)=P-Reihe. Für die letztere kann noch am ehesten eine allgemeine Zunahme von ν_m mit ΣEN herausgelesen werden, während dies für die O=P-Verbindungen

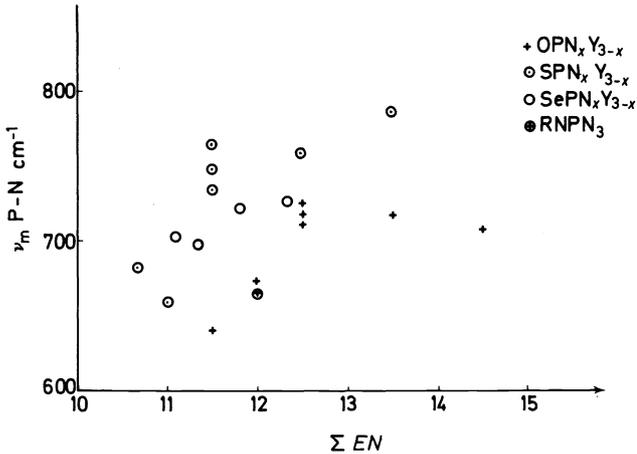


Abb. 5. Abhängigkeit von ν_m P—NR₂ in Verbindungen XP(NR₂)_nY_{3-n} von ΣEN .
 + O=P-Reihe, ○ S=P-Reihe, ○ Se=P-Reihe, ⊕ RN=P-Reihe.

unmöglich ist. Für ν_m P—NR₂ ergibt sich demnach keine klare Abhängigkeit von ΣEN im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Beispielen.

Da bei diesen meistens die Abhängigkeit von f P—El deutlicher zu erkennen war als Abhängigkeit von ν_m , so ist in Abb. 6 f P—NR₂ gegen ΣEN aufgetragen. Auch hier resultiert kein wesentlich anderes Bild. Genau wie bei

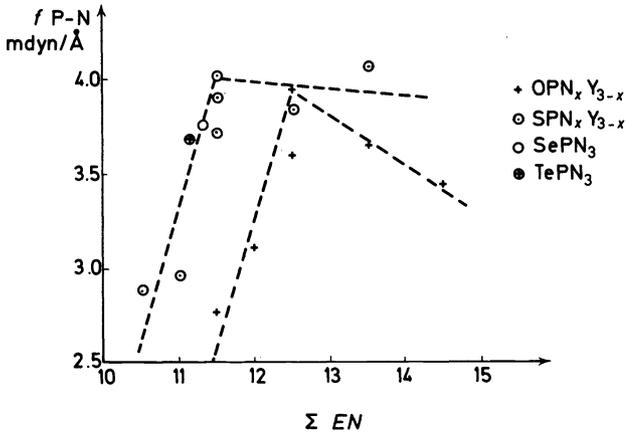


Abb. 6. Abhängigkeit von f P—NR₂ in Verbindungen XP(NR₂)_nY_{3-n} von ΣEN .
 + O=P-Reihe, ○ S=P-Reihe, ○ Se=P-Reihe, ⊕ Te=P-Reihe.

ν_m zeigt sich auch hier ein grosser Unterschied zwischen den O=P- und den S=P-Verbindungen. Die höchsten Werte für f P—NR₂ werden in den Verbindungen mit drei NR₂-Gruppen berechnet. Dass beim Ersatz der NR₂-

Gruppen durch CH_3 -Gruppen eine Abnahme erfolgt (*Abb. 6* Gerade nach links unten) entspricht zwar den Erwartungen, aber der Abfall ist ungewöhnlich stark. Im Gegensatz zu allen bisherigen Beobachtungen steht die Abnahme von $f\text{P}-\text{NR}_2$ beim Ersatz der NR_2 -Gruppen durch das viel elektronegativere Fluor (*Abb. 6* Gerade nach rechts). Beide Erscheinungen werden völlig analog in der $\text{P}=\text{O}$ - und $\text{P}=\text{S}$ -Reihe beobachtet, nur deutlich gegeneinander verschoben.

Als nächstliegende Erklärung dieser abweichenden Erscheinungen bietet sich eine starke Kopplung von $\nu\text{P}-\text{NR}_2$ mit anderen Valenzschwingungen an. Da alle Moleküle mit gemischten Substituenten nur sehr niedrige Symmetrien (C_s bzw. C_1) mit nur wenigen Symmetrieklassen, (zwei bzw. eine) haben, so häufen sich in den symmetrischen Klassen vor allem gleichrassige Valenzschwingungen, z.B. in A' von C_s von $\text{X}=\text{PY}(\text{NR}_2)_2$: $\nu\text{P}=\text{X}$, $\nu_s\text{PN}_2$, $\nu\text{P}-\text{Y}$ und $2x \nu_s \text{NC}_2$. Die dabei auftretenden Kopplungen sind dann besonders stark, wenn ähnliche Massen und ähnliche Kraftkonstanten vorliegen. In solchen Fällen wird offensichtlich die Leistungsfähigkeit des von uns benutzten Kopplungs-Stufen-Verfahrens^{1,2} überschritten. Die durch Kopplung mit $\nu\text{P}-\text{F}$ beeinflussten Werte von $f\text{P}-\text{NR}_2$ zeigen, dass der Einfluss in der $\text{S}=\text{P}$ -Reihe geringer ist als in der $\text{O}=\text{P}$ -Reihe (*Abb. 6*: Neigung der beiden Geraden nach rechts). Dies ist durch eine weitere Kopplung mit der tiefer liegenden $\nu\text{S}=\text{P}$ zu erklären. Dass aber $\nu\text{P}-\text{NR}_2$ beim Ersatz von NR_2 -Gruppen durch Fluor ansteigt und damit auch $f\text{P}-\text{NR}_2$ kann man aus den nur wenig koppelnden $\nu_{\text{as}}\text{P}-\text{NR}_2$ in *Tabelle 6* ersehen.

Tabelle 6. $\nu_{\text{as}}\text{P}-\text{NR}_2$, in cm^{-1} ¹³

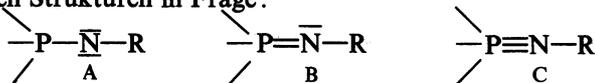
$\text{O}=\text{P}(\text{NR}_2)_3$	752	$\text{O}=\text{PF}(\text{NR}_2)_2$	768
$\text{S}=\text{P}(\text{NR}_2)_3$	739	$\text{S}=\text{PF}(\text{NR}_2)_2$	768

Auf einen Punkt muss noch hingewiesen werden. Normalerweise wird angenommen, dass bei der Kopplung beide Schwingungen gleichmässig betroffen werden, die eine wird erniedrigt ($\nu\text{P}-\text{NR}_2$), die andere wird erhöht ($\nu\text{P}-\text{F}$ bzw. $\nu\text{P}-\text{C}$). Es wurde aber schon bei der Diskussion von $f\text{P}-\text{F}$ und $f\text{P}-\text{CH}_3$ darauf hingewiesen, dass keiner dieser Werte in auffälliger Weise von den Geraden abweicht. Daraus kann abgeleitet werden, dass die einzelnen Bindungen auf Kopplung verschieden ansprechen. Die $\nu\text{P}-\text{NR}_2$ sind offensichtlich sehr viel empfindlicher als $\nu\text{P}-\text{F}$ und merkwürdigerweise als $\nu\text{P}-\text{CH}_3$, denn der Schluss ist naheliegend, dass mit steigender Kraftkonstante der Kopplungseinfluss geringer wird. Bei $\text{P}-\text{CH}_3$ muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich hier keine π -Bindungen ausbilden können, wodurch die Beeinflussungsmöglichkeit reduziert wird. Auf diese Weise ergibt sich ein Maximum an Kopplung bei den $\text{P}-\text{NR}_2$ -Schwingungen unter den Elementen der ersten Achterperiode.

Diese besondere Empfindlichkeit der $\nu\text{P}-\text{NR}_2$ gegenüber Kopplungseinflüssen zeigt sich auch in dem sehr auffälligen Unterschied der Werte von ν_m und f zwischen der $\text{S}=\text{P}$ - und $\text{O}=\text{P}$ -Reihe (vgl. *Abb. 5, 6*). Es liegen zwar für alle untersuchten Bindungen die Werte für ν_m und f in der $\text{S}=\text{P}$ -Reihe immer

etwas höher als in der O=P-Reihe, wahrscheinlich bedingt durch Kopplung mit der tiefer liegenden $\nu\text{S}=\text{P}$. Bei $f\text{P}-\text{F}$ und $f\text{P}-\text{CH}_3$ liegt der Unterschied jedoch innerhalb der geschätzten Fehlergrenze von $\pm 5\%$ (Abb. 3, 4). Dagegen steigt der Unterschied für $\text{P}-\text{OCH}_3$ schon auf 9 Prozent⁷ und erreicht bei $f\text{P}-\text{NR}_2$ 20–30 Prozent. Damit zeigt sich aber, dass dieser Kopplungseffekt bei den meisten Bindungen zu vernachlässigen ist und nur bei $\text{P}-\text{NR}_2$ die zulässige Grenze überschreitet. Geänderte Verhältnisse sind eventuell für $\text{P}-\text{NH}-\text{R}$ und $\text{P}-\text{NH}_2$ -Verbindungen zu erwarten, da sich infolge von Massen- und auch Kopplungsänderungen höhere Werte für $\nu\text{P}-\text{N}$ ergeben¹⁴.

Wenn auch die Unterschiede der $\text{P}-\text{NR}_2$ - 'Einfachbindungen' auf zusätzliche π -Bindungsanteile zurückgeführt werden, so sind diese dabei doch von untergeordneter Bedeutung. Wir kennen aber Verbindungstypen, in denen sie auch für $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen die beherrschende Rolle spielen. Das gilt vor allem für Verbindungstypen $\text{P}-\text{N}-\text{R}$, welche den einbindigen Chalkogenverbindungen entsprechen (Tabelle 3). Für diese kommen folgende kanonischen Strukturen in Frage:



wobei neben A bevorzugt C wirksam sein wird, da beide p -Orbitale des Stickstoffs in gleicher Weise mit d -Orbitalen des Phosphors überlappen können. Obwohl es sich teilweise um die Ausdeutung sehr linienreicher Spektren handelt, kamen verschiedene Autoren zu ähnlichen Ausdeutungen für $\nu\text{P}-\text{N}$ in verschiedenen Verbindungen des Typs $\text{X}_3\text{P}-\text{N}-\text{R}$, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind

Tabelle 7

X	$\text{X}_3\text{P}-\text{NH}_2^+$	$\text{X}_3\text{P}-\text{NH}$	$\text{X}_3\text{P}-\text{NCH}_3$	$\text{X}_3\text{P}-\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{X}_3\text{P}-\text{O}$
—OCH ₃			1330 ¹⁰		1283
—N(CH ₃) ₂			1284 ¹⁰		1210
—C ₆ H ₅		1198 ¹⁵	1223 ¹⁷	1342 ¹⁸	1175
—CH ₃	1003 ¹⁹	1053 ¹⁶ 1170 ²⁰	1226 ²¹		1160

Betrachten wir zunächst die Reihe $\text{X}_3\text{P}-\text{NCH}_3$, so zeigt auch diese Frequenz eine deutliche Abhängigkeit von der Elektronegativität der Partner, die völlig parallel läuft mit den Änderungen von $\nu\text{P}=\text{O}$. Auffällig dabei ist, dass die $\nu\text{P}-\text{NCH}_3$ höher liegen als die $\nu\text{P}=\text{O}$. Hier muss berücksichtigt werden, dass eine dreiatomige Gruppierung $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$ vorliegt mit einer symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung, die stark koppeln. Da $\nu\text{N}-\text{CH}_3$ bei 1100 cm^{-1} liegt, so ist der hohe Wert wahrscheinlich auf Kopplung zurückzuführen. Dass dies der Fall ist, kann aus den deutlich erniedrigten Werten für $\text{X}_3\text{P}-\text{NH}$ abgelesen werden. Interessant ist die starke Abnahme von $\text{X}_3\text{P}-\text{NH}$ zu $\text{X}_3\text{P}-\text{NH}_2^+$. Diese Änderung kann nicht massenbedingt sein und bedeutet eine starke Abnahme der $\text{P}-\text{N}$ -Kraft-

konstante. Damit ist aber ein Hinweis gegeben, dass in den Verbindungen des Typs X_3P-NY beide freien Elektronenpaare des Stickstoffs an der π -Bindung beteiligt sind.

Eine Variation dieser $P-NR$ -Bindungen finden wir in den Verbindungen vom Typus $\begin{array}{c} \diagup \\ P-N-P \\ \diagdown \end{array}$. Hier treten ν_s und ν_{as} NP_2 auf, wobei häufig nur ν_{as} zugeordnet wird. In *Tabelle 8* sind einige Beispiele des eigenen Arbeitskreises zusammengestellt. Wo keine ν_s angegeben ist, wurde diese entweder nicht beobachtet oder sie konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Der Vergleich der beiden Frequenzen zeigt jedoch, dass ν_s wenig und ν_{as} stark variiert, so dass diese für die Bindungsverhältnisse aufschlussreicher ist.

Tabelle 8

	ν_s	ν_{as}
$Cl_3P-N-P(=O)Cl_2$ ²²	780	1343
$Cl_3P-N-PCl_3$ ²³	778	1338
$Cl_3P-N-P(=S)Cl_2$ ²²	808	1310
$[PN_2H]_n(P-N-P)$ ²⁴	—	1250
$[PN_2K^+]_n(P-N-P)^{-24}$	831	1130
$[PN_2H]_n(P-NH-P)$ ²⁴	—	950
$R_2P(=S)-NH-P(=S)R_2$ ²⁵	—	900

Bei den ersten drei Beispielen der *Tabelle 8* zeigt sich die übliche Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von der Elektronegativität der Partner. Der Übergang von $(P-N-P)$ in $[PN_2H]_n$ zu $(P-N-P)^-$ in $[PN_2K^+]_n$, d.h. eine zusätzliche negative Ladung, führt zu einer deutlichen Erniedrigung. Die beiden letzten Beispiele zeigen, dass auch hier wie bei den $P=O$ -Bindungen die Protonierung zu stark erniedrigten Werten führt (vgl. auch *Tabelle 7*).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in den zuletzt besprochenen Verbindungen Schwingungsfrequenzen auftreten, die für Doppelbindungen sprechen. In $Cl_3PNPCl_3^+$ wurde für die $P-N$ -Bindung eine Bindungsordnung von 1.74 berechnet²³. Wie für $P=NR$ -Bindungen führt auch hier bei den $P-N$ -Bindungen eine negative Ionenladung zur Erniedrigung der Frequenzen und die Protonierung am Stickstoff praktisch zu Einfachbindungen.

Tabelle 8 enthält das einzige Beispiel für die erniedrigende Wirkung einer negativen Ionenladung bei $P-N$ -Bindungen. Sie enthält aber auch ein positives Ion und damit im Zusammenhang taucht die Frage auf: Wie wirkt sich eine positive Ladung aus? Wenn eine negative Ladung infolge Verringerung der Gesamt-Elektronegativität zu einer Erniedrigung führt, dann ist von einer positiven Ladung das umgekehrte zu erwarten. Nun sind in jüngster Zeit einige neue Phosphonium-Ionen und ihre Spektren beschrieben worden, so dass in *Tabelle 9* genügend Beispiele zusammengestellt werden konnten um diesen Einfluss zu demonstrieren.

Wie in *Tabelle 4* benötigen wir zum Vergleich Moleküle, die in Bezug auf Hybridisierung und Elektronegativität der Partner den Phosphonium-Ionen möglichst ähnlich sind. Für diese Auswahl stehen nur zwei Beispiele

Tabelle 9

Ionen	ν_m	Moleküle	ν_m	$\Delta\nu_m$ in %
PF_4^{+26}	1082	OPF_3	946	+14
PCl_4^+	604	OPCl_3	549	+10
$\text{P}(\text{NR}_2)_4^{+10}$	737	$\text{RNP}(\text{NR}_2)_3$	684	+ 8
PBr_4^+	412	SPBr_3	392	+ 5
$\text{P}(\text{SR})_4^{+27}$	513	$\text{SP}(\text{SR})_3$	492	+ 4
$\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$	749	$\text{SP}(\text{CH}_3)_3$	720	+ 4

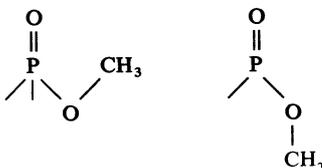
mit vier gleichen Partnern zur Verfügung. Bei den anderen mussten Oxo- und Thio-Verbindungen gewählt werden mit möglichst geringen Elektronegativitätsunterschieden. In *Tabelle 10* sind auch einige Phosphonium-Ionen mit gemischten Partnern angeführt.

Tabelle 10

Ionen	$\nu \text{ P—N}$	$\nu \text{ P—Cl}$	Moleküle	$\nu \text{ P—N}$	$\nu \text{ P—Cl}$	$\Delta\nu$ in %
$\text{PCl}_3(\text{NR}_2)^{+28}$	738	583	$\text{OPCl}_2(\text{NR}_2)$	724	536	+2 +9
$\text{PCl}_2(\text{NR}_2)_2^{+28}$	740	567	$\text{OPCl}(\text{NR}_2)_2$	720	543	+3 +5
$\text{PCl}(\text{NR}_2)_3^{+28}$	732	540	$\text{OP}(\text{NR}_2)_3$	713		+3

Es ergeben sich ganz allgemein höhere Werte für ν_m und soweit bekannt auch für f in diesen positiven Ionen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an negativen Ionen. In den gemischten Ionen nehmen beide Frequenzen zu, wenn auch etwas unterschiedlich, d.h. alle Substituenten werden von der Änderung erfasst. Die Zunahmen liegen zwischen 2 und 14 Prozent. Dabei erweist sich der Effekt deutlich abhängig von der Elektronegativität der Partner.

In verschiedenen Phosphorverbindungen werden, besonders auffällig im Valenzschwingungsbereich, Verdopplungen und überzählige Linien beobachtet. Das gilt vor allem für Verbindungen mit $-\text{O}-\text{CH}_3$ -, $-\text{S}-\text{CH}_3$ -, $-\text{NH}-\text{CH}_3$ - und $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Gruppen u.ä. und zwar gleichmässig für drei- und vierbindigen Phosphor. Diese überzähligen Linien konnten auf die Anwesenheit von Rotations-Isomeren zurückgeführt werden, bedingt durch die freie Drehbarkeit um die verschiedenen Einfachbindungen:



Diese Befunde wurden auch durch andere Methoden, z.B. n.m.r. bestätigt. Allerdings gibt es einzelne Verbindungen mit diesen Gruppierungen, bei

denen spektroskopisch keine Hinweise auf Isomere gefunden wurden, wie z.B. $P(OR)_2Cl$, $P(OR)Cl_2$, $P(SR)_2Cl$, $P(SR)Cl_2$, $OP(OR)(SR)_2$, $SP(OR)(SR)_2$ u.a. Dieser Befund schliesst nicht eindeutig das Vorhandensein von Isomeren aus, da Schlüsse, die auf dem Nichtbeobachten von Linien beruhen immer unsicher sind. Sollten sich diese Befunde bestätigen, so dürften in erster Linie sterische Effekte dafür verantwortlich sein.

Besondere Erwähnung verdient in diesem Zusammenhang die $-N(CH_3)_2$ -Gruppe, die ebenfalls die Möglichkeit zur Ausbildung von Rotations-Isomeren bietet. Bei Gruppierungen $XP(NR_2)_3$ ist eine spektroskopische Entscheidung kaum möglich, weil hier Strukturen mit unterschiedlicher Symmetrie zur Diskussion stehen. Bei den übrigen untersuchten Verbindungen zeigten sich nur bei $SPCl_2(NR_2)$ schwache und bei $OPCl_2(NR_2)$ fragliche Hinweise für die Anwesenheit von Konformeren. Dieses fast vollständige Fehlen von Isomeren dürfte auch hier auf sterische Effekte zurückzuführen sein.

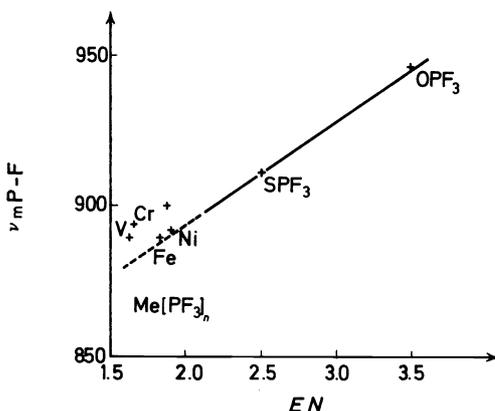


Abb. 7. Abhängigkeit von ν_m P—F in Verbindungen $E(PF_3)_n$ von EN .

Zum Abschluss der Beispiele sollen noch die Spektren von Metallkomplexen mit Phosphorverbindungen als Liganden besprochen werden. Nach unseren bisherigen Gesichtspunkten betrachtet, handelt es sich bei den Anlagerungsreaktionen um den Übergang von hauptsächlich p -hybridisierten σ -Bindungen des PF_3 z.B., zu sp^3 -hybridisierten Zuständen in $Me(PF_3)_n$ ($n = 4, 5, 6$). In Übereinstimmung damit kann festgestellt werden, dass z.B. in allen Komplexen mit PF_3 die ν_m höher liegen als in PF_3 ³⁰. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass die Werte von der Elektronegativität der Metalle abhängen. In Abb. 7 sind ν_m P—F der Komplexe der ersten 18-Periode gemeinsam mit OPF_3 und SPF_3 in Abhängigkeit von der Elektronegativität der Partner dargestellt, unter Benutzung der Elektronegativitätswerte nach Pauling-Allred³¹. Diese Werte ordnen sich ganz gut einer ungefähr linearen Abhängigkeit von ν_m von der Elektronegativität ein. Leider sind die Elektronegativi-

tätswerte der höheren 18-Perioden so unsicher (Unterschiede bis zu 1.0), so dass diese nicht mehr mit verwertet können. Hier wäre eher daran zu denken, die Elektronegativitätswerte dieser Elemente aus den ν_m oder wahrscheinlich noch besser aus den f -Werten abzuleiten.

Die im Vorhergehenden genannten vier Faktoren, welche die Schwingungsspektren von Phosphorverbindungen beeinflussen, sind von grossem Nutzen für deren Verständnis und deren Ausdeutung. Sie erlauben einen weitgehend gesicherten Aufbau der Spektren von unbekanntem Phosphorverbindungen nach einem Baukastenprinzip, das auch in Gegenwart von komplizierteren organischen Resten gilt, deren Beitrag zum Gesamtspektrum in vielen Fällen ebenfalls bekannt ist. Mit ihrer Hilfe ist die Art der Bindungen am Phosphoratom, die Oxydationsstufe zu ermitteln und sie erleichtern auch wesentlich die analytische Anwendung der Schwingungsspektroskopie im Bereich von Phosphorverbindungen.

Zum Schluss soll noch andeutungsweise der Versuch unternommen werden, eine Brücke von unseren Ergebnissen zu denen anderer Methoden zu schlagen. Da wir Schwingungsspektroskopiker glauben in der Kraftkonstante eine Aussage über eine Einzelbindung in einer Molekel zu besitzen, so bieten sich zum Vergleich aus der Kernresonanz-Spektroskopie der vierfach koordinierten Phosphor-Fluor-Verbindungen die chemischen Verschiebungen δ_{P-F} und die Kopplungskonstanten J_{P-F} . Da die Änderungen für J_{P-F} stärker sind und da für diese Grösse Hinweise auf eine Abhängigkeit von der Elektronegativität der Bindungspartner bestehen³², so lag es nahe f_{P-F} mit J_{P-F} zu vergleichen. In Abb. 8 sind diese beiden Werte für die

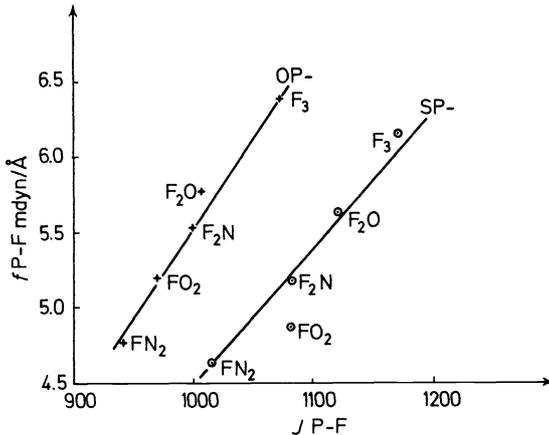


Abb. 8. Abhängigkeit f_{P-F} von J_{P-F} in den Reihen $XPF_n(OR)_{3-n}$ und $XPF_n(NR_2)_{3-n}$. + O=P-Reihe, O=S=P-Reihe.

Reihen $XPF_n(OCH_3)_{3-n}$ und $XPF_n(NR_2)_{3-n}$ für $X = O$ und S einander gegenübergestellt. Innerhalb einer verhältnismässig geringen Fehlerbreite

von ± 2 Prozent resultieren zwei getrennte Gerade, eine für die O-Reihe, eine für die S-Reihe, entsprechend folgenden Formeln:

$$\text{O-Reihe: } f_{\text{P-F}} = 0.0121 \times J_{\text{P-F}} - 6.54 \quad (1)$$

$$\text{S-Reihe: } f_{\text{P-F}} = 0.0112 \times J_{\text{P-F}} - 6.91 \quad (2)$$

Der numerische Unterschied zwischen den beiden fast parallelen Geraden entspricht recht genau dem von Fluck und Heckmann³² angegebenen Inkrement für die =S-Bindung (+110). Da $f_{\text{P-F}}$ seinerseits proportional von ΣEN ist, so ergeben sich auch für diese Werte von $J_{\text{P-F}}$ direkt Beziehungen zu der Summe der Elektronegativitäten mit gleicher Fehlerbreite:

$$\text{O-Reihe: } J_{\text{P-F}} = 47.93 \times \Sigma EN + 313$$

$$\text{S-Reihe: } J_{\text{P-F}} = 51.79 \times \Sigma EN + 371$$

Diese Gegenüberstellung zeigt eine deutliche Parallelität von $J_{\text{P-F}}$ einerseits und $f_{\text{P-F}}$ bzw. ΣEN andererseits. Ebenso deutlich zeigt sich aber, dass beim Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel, ein Element der zweiten Achterperiode, für $J_{\text{P-F}}$ neben der Elektronegativität noch ein weiterer Effekt wirksam wird.

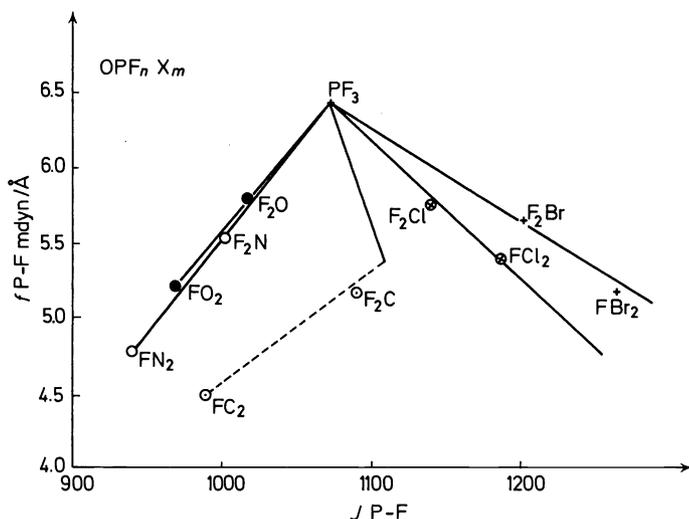


Abb. 9. Abhängigkeit $f_{\text{P-F}}$ von $J_{\text{P-F}}$ für einige Reihen $\text{OPF}_n\text{X}_{3-n}$.
 ● OR, ○ NR_2 , ○ CH_3 , ⊕ Cl, + Br.

Dieses verhältnismässig einfache Bild wird allerdings sehr viel verwickelter, wenn zum weiteren Vergleich von $f_{\text{P-F}}$ und $J_{\text{P-F}}$ die Reihen XPF_n , $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{XPF}_n\text{Cl}_{3-n}$ und $\text{XPF}_n\text{Br}_{3-n}$ herangezogen werden, wie die Abb. 9 für die O-Reihe und Abb. 10 für die S-Reihe zeigt. Zunächst kann festgestellt werden, dass beide Reihen ein sehr ähnliches Bild ergeben, nur mit der schon bekannten Verschiebung zwischen den beiden Reihen. Alle Werte der

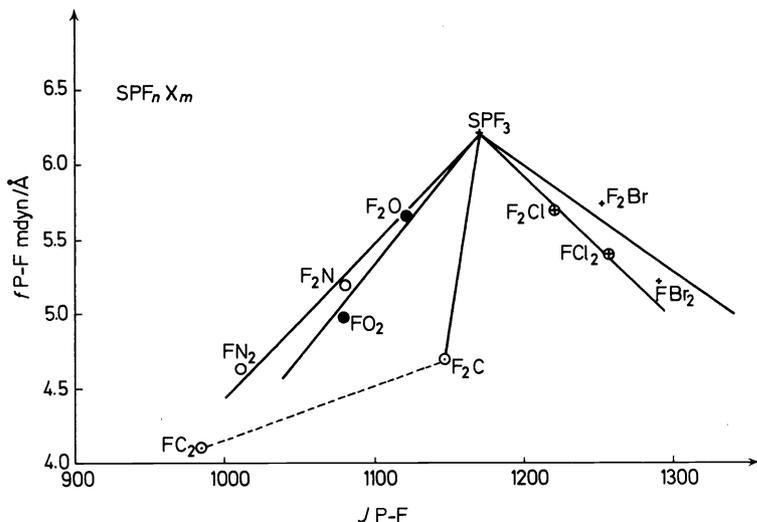


Abb. 10. Abhängigkeit f_{P-F} von J_{P-F} für einige Reihen $SPF_n X_{3-n}$.

● OR, ○ NR_2 , ⊙ CH_3 , ⊕ Cl, + Br.

neuen Reihen zeigen gegenüber den beiden zunächst besprochenen Reihen höhere Werte für J_{P-F} als der einfachen Proportionalität zu f_{P-F} entspricht und zwar steigend in der Reihenfolge $-CH_3$, Cl und Br. Für die beiden letzteren liegen die Werte mehr oder weniger auf Geraden, die durch XPF_3 gehen. Für CH_3 resultiert eine geknickte Linie, wobei sich die Werte für J_{P-F} in $XPF(CH_3)_2$ den Werten der Geraden für die beiden ersten Reihen nähert (+7 bzw. ± 0 Prozent). Als Deutung dieses Befundes liegt der Schluss nahe, dass in diesen neuen Reihen neben der Elektronegativität der Partner noch ein zusätzlicher Effekt sich bei J_{P-F} auswirkt. Auf der Suche

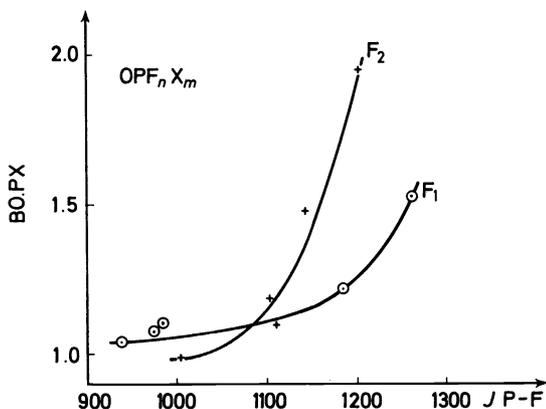


Abb. 11. Abhängigkeit BO_{PX} in $OPF_n X_{3-n}$ von J_{P-F} .

+ Reihe OPF_2X , ○ Reihe $OPFX_2$.

nach einem solchen Effekt muss vor allem berücksichtigt werden, dass Elemente der höheren Perioden diesen Effekt besonders stark zeigen, was sich ja auch gleichsinnig schon im Unterschied von O- und S-Reihe bemerkbar gemacht hat. Allgemein kann festgestellt werden, dass in der aufgefundenen Reihenfolge die Polarisierbarkeit der Elemente zunimmt. Nun haben wir einen spektroskopischen Befund, der sich in ähnlicher Weise ändert: Die Bindungsordnungen (BO.PY) $XPF_n Y_{3-n}$. In den Abb. 11 und 12 ist die BO.PY die PO- bzw für PS-Reihe über $JP-F$ aufgetragen. Für die Difluor- bzw. Monofluor-Verbindungen ergeben jeweils geschlossene Kurvenzüge, wobei die Effekte in der Schwefelreihe deutlich schwächer sind als in der Sauerstoffreihe.

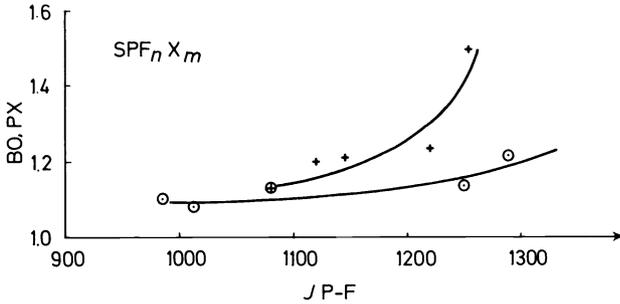


Abb. 12. Abhängigkeit von BO.PX in $SPF_n X_{3-n}$ von $JP-F$.
+ Reihe $SPF_2 X$, o Reihe $SPFX_2$.

Diese vier getrennten Kurven der Abb. 11 und 12 lassen sich in einer zusammenfassen, wenn man die BO.PY gegen die Differenz der nach den Gleichungen (1) und (2) berechneten Werte und den experimentellen Werte für $JP-F$ pro Atom aufträgt (Abb. 13), wobei alle Beispiele, die innerhalb einer

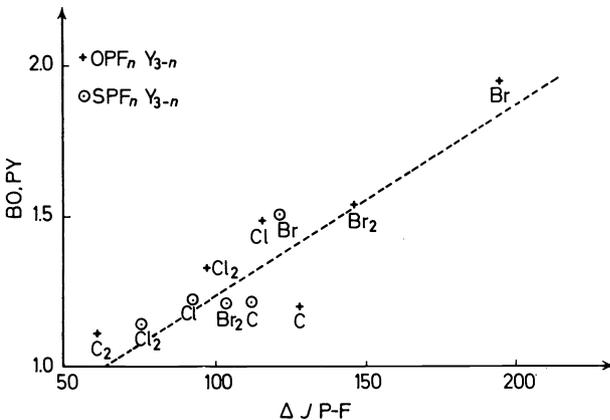


Abb. 13. Abhängigkeit von BO.PY von $\Delta JP-F$ für die Reihen (O bzw. S) $PF_n X_{3-n}$ für $X = CH_3, Cl$ und Br .

Fehlergrenze von ± 5 Prozent den Formeln (1) und (2) entsprechend weggelassen wurden. Für nahezu alle Werte resultiert eine lineare Abhängigkeit:

$$BO.PY = 0.0065 \times \Delta JP-F + 0.65 \quad (5)$$

Dies kann so verstanden werden, dass neben der Abhängigkeit von der Elektronegativität der Partner (1) und (2) pro Atom (CH_3 , Cl und Br) ein zusätzlicher Beitrag zu $JP-F$ geleistet wird, der weitgehend parallel mit der Bindungsordnung von PY läuft. Demnach lassen sich mit Hilfe der $P-F$ -Kraftkonstanten bzw. der Summe der Elektronegativitäten und den durch die Bindungsordnungen von PY bedingten Zusatzwerten für $JP-F$ diese mit guter Genauigkeit wiedergeben.

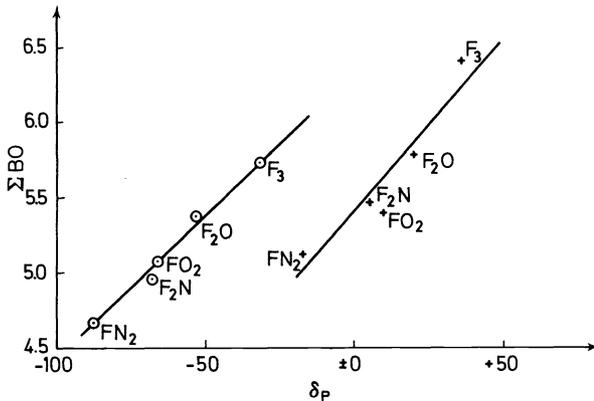


Abb. 14. Abhängigkeit ΣBO von δ_p für $XPF_n(OR)_{3-n}$ und $XPF_n(NR_2)_{3-n}$.
+ O-Reihe, \circ S-Reihe

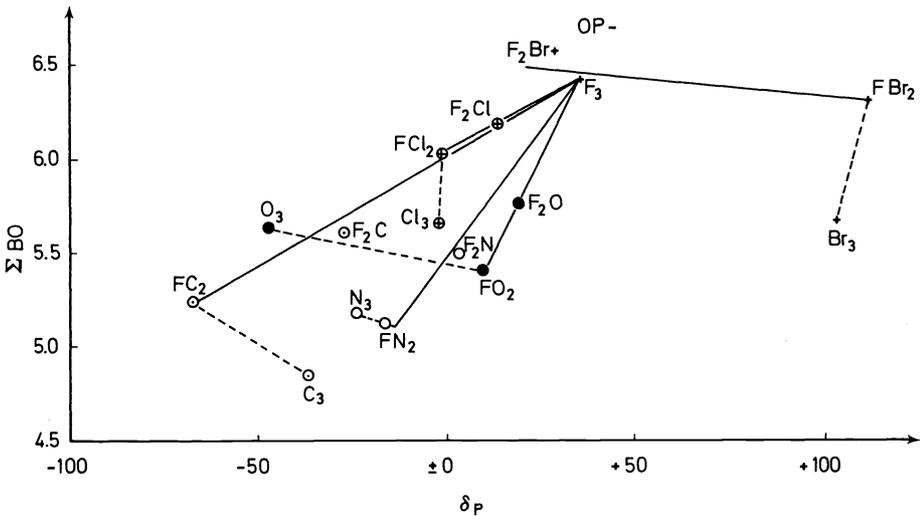


Abb. 15. Abhängigkeit ΣBO von δ_p für OPF_nY_{n-3} .
● OCH_3 , \circ NR_2 , \oplus CH_3 , \oplus Cl , \oplus Br .

Da für die Berechnung der Bindungsordnung immer derselbe Wert für die Einfachbindung eingesetzt wird, so sind in den Änderungen der Bindungsordnung neben induktiven Effekten auch zusätzlich $d_{\pi-p}$ -Bindungsanteile enthalten. Die bisher vorliegenden Ergebnisse ermöglichen noch nicht eine zuverlässige Aufteilung der Effekte. Die etwas abweichenden Werte für die P—CH₃-Verbindungen sind vielleicht darauf zurückzuführen, dass bei ihnen der induktive Effekt fast allein wirksam ist.

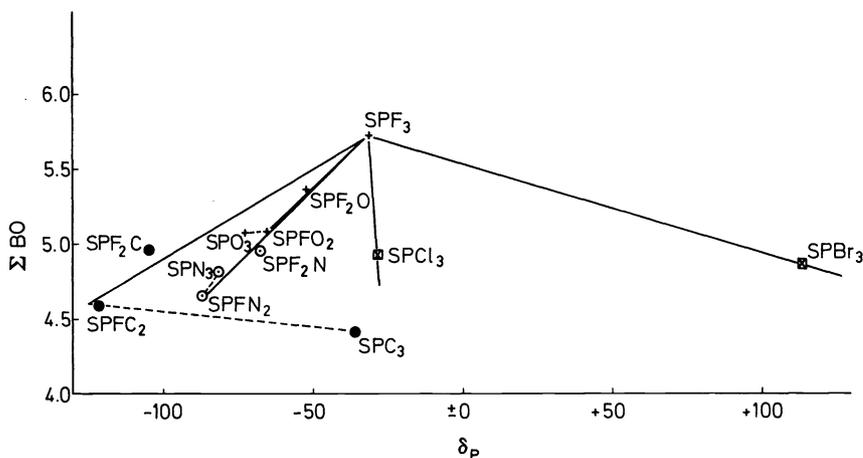


Abb. 16. Abhängigkeit ΣBO von δ_p für SPF_nX_{3-n}
 ● OR, ○ NR₂, ○ CH₃, ☒ Cl, = Br.

Für eine zweite Grösse der n.m.r.-Spektroskopie bot sich ein Vergleich mit einer Grösse der Schwingungsspektroskopie an, für die chemische Verschiebung der Phosphorresonanz δ_p . Da diese Grösse sicher von allen Bindungen am Phosphor abhängt, so muss zum Vergleich eine spektroskopische Grösse herangezogen werden, die gleichfalls alle Bindungen berücksichtigt. Dafür kommt die Summe aller Kraftkonstanten oder noch besser die Summe aller Bindungsordnungen (ΣBO) in Frage. Wiederum werden die Verhältnisse an vierbindigen Phosphorverbindungen betrachtet. Überraschend wiederholen sich die Erfahrungen mit dem ersten Vergleich. In Abb. 14 sind δ_p und ΣBO für die Reihen $XPF_n(OR)_{3-n}$ und $XPF_n(NR_2)_{3-n}$ einander gegenübergestellt. Wie beim ersten Beispiel liegen auch hier die Punkte auf zwei Geraden, getrennt für die O- und S-Reihe, andeutend, dass in beiden Reihen eine einfache Beziehung zwischen den beiden Grössen besteht. Andererseits deutet auch hier der Unterschied zwischen O- und S-Reihe darauf hin, dass zusätzlich zur Elektronegativität der Bindungspartner noch weitere Faktoren δ_p beeinflussen. Dies tritt noch deutlicher in Erscheinung, wenn alle Reihen mit P—F-Bindungen herangezogen werden: Abb. 15 und 16, wiederum getrennt für die O- und S-Reihe³³. Beide Abbildungen zeigen untereinander eine ähnliche Aufspaltung für die verschiedenen Reihen und beide erinnern an die Aufspaltung bei der Gegenüberstellung von $fP-F$ und $JP-F$. Allerdings liegen bei δ_p die Werte der Schwefelreihe und auch der

meisten anderen Reihen unter den Werten der OR- und NR₂-Reihen. Ein völlig abweichendes Verhalten zeigen die Bromverbindungen. Diese besitzen auffallend hohe Werte für δ_p und der Unterschied für die O- und S-Reihe fällt fast weg. Das bedeutet, dass für δ_p in erster Linie die Bromatome massgeblich sind. Das Bild wird noch verwirrender, wenn die Werte für XPY₃ berücksichtigt werden. Während alle Reihen mit P—F-Bindungen noch eine lineare Beziehung ergeben, weichen die Werte für XPY₃ meistens stark von diesen Geraden ab. Diese Daten deuten an, dass auch für diese beiden Grössen mehrere Faktoren in verschiedener Weise wirksam sind. Die Verhältnisse sind nicht in einfacher Weise zu entzerren.

Diese Schlussbetrachtungen sind als Anregung gedacht, in die auch die Ergebnisse anderer Methoden einbezogen werden müssen, wie z.B. die sehr ins Einzelne gehenden Ergebnisse von ESCA. Diese Kombination verschiedener Resultate könnte zu genaueren Aussagen über die Inhalte der einzelnen Messgrössen führen.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ W. Sawodny, A. Fadini und R. Ballein, *Spectrochimica Acta* [London], **21**, 995 (1965).
- ² H. J. Becher und R. Mattes, *Spectrochimica Acta* [Oxford], **23A**, 2449 (1967).
- ³ H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273**, 170 (1953).
- ⁴ H. Gerding, H. V. Brederode und H. C. J. De Decker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **61**, 549 (1942).
A. C. Chapman, *Spectrochimica Acta* [Oxford], **24A**, 1687 (1968).
S. J. Cyvin und B. N. Cyvin, *Z. Naturf.* **A26**, 901 (1971).
- ⁵ O. Aboul Wafa, A. Lentz und J. Goubeau, *Z. Anorg. Chem.* **380**, 128 (1971).
- ⁶ H. W. Roesky, R. Pantzer und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 42 (1972);
- ⁷ D. Köttgen, H. Stoll, R. Pantzer und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 275 (1974);
- ⁸ K. Bühler und W. Bues, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308**, 63 (1961).
- ⁹ H. Hess und D. Forst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **342**, 248 (1966).
- ¹⁰ P. Haasemann und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **408**, 293 (1974).
- ¹¹ F. Räuchle, W. Pohl, B. Blaich und J. Goubeau, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **75**, 66 (1971).
- ¹² D. Köttgen, H. Stoll, R. Pantzer, A. Lentz und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **389**, 269 (1972).
- ¹³ D. Köttgen, H. Stoll, E. Walter und J. Goubeau, *Z. Phys. Chem.*, NF., **92**, 285 (1974).
- ¹⁴ vgl.u.a. R. A. Nyquist, M. W. Wass und W. W. Muedler, *Spectrochimica Acta* [Oxford], **26A**, 611 (1970).
A.-F. Shihada, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **411**, 135 (1975).
- ¹⁵ H. Bock und H. Tom Dieck, *Z. Naturf.* **21b**, 739 (1966).
- ¹⁶ R. Buder, *Dissertation*, Univ. Stuttgart (1974).
- ¹⁷ H. Wiegräbe, *Dissertation*, Univ. München (1963).
- ¹⁸ H. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke, *Z. Naturf.* **21b**, 746 (1966).
- ¹⁹ A. Schmidt, *Chem. Ber.* **101**, 4015 (1968).
- ²⁰ H. Schmidbauer und G. Jonas, *Chem. Ber.* **101**, 1271 (1968).
- ²¹ J. Bragin, S. Cham, E. Mazzola und H. Goldwhite, *J. Phys. Chem.* **77**, 1506 (1973).
- ²² E. W. Wartenberg und J. Goubeau, in Vorbereitung.
- ²³ R. Baumgärtner, W. Sawodny und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340**, 246 (1965).
- ²⁴ J. Goubeau und R. Pantzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **390**, 25 (1972).
- ²⁵ N. Lönhoff, *Dissertation*, Techn. Hochsch. Stuttgart (1963).
- ²⁶ G. S. H. Chen und J. Passmore, *Chem. Commun.* [15], 559 (1973).
- ²⁷ H. Stoll und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 307 (1974).
- ²⁸ K. Pressl und A. Schmidt, *Chem. Ber.* **105**, 3518 (1972).
- ²⁹ vgl.u.a. R. A. Nyquist und W. W. Muedler, *Spectrochimica Acta*, **22**, 1563 (1966); **24A**, 187 (1968).

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON PHOSPHORVERBINDUNGEN

- E. Steger und A. Kuntze, *Spectrochimica Acta*, **23A**, 2189 (1967).
R. A. Nyquist, M. W. Wass und W. W. Muelder, *Spectrochimica Acta*, **26A**, 611 (1970).
- ³⁰ Th. Kruck, *Angew. Chem.* **79**, 27 (1967).
Th. Kruck und H.-U. Hempel, *Angew. Chem.* **86**, 233 (1974).
J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9**, 1 (1972).
- ³¹ A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961).
- ³² E. Fluck und G. Heckmann, *Z. Naturf.* **24b**, 953 (1969).
- ³³ Die n.m.r.-Werte der Abb. 9–16 sind folgenden Zusammenstellungen entnommen: Compilation of reported ¹⁹F n.m.r. chemical shifts 1951–1967, C. H. Dungan und J. R. van Wazer, Wiley-Interscience: New York (1967).
M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, ³¹P *Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience: New York (1967);
G. S. Reddy und R. Schmutzler, ³¹P and ¹⁹F nuclear magnetic resonance studies of phosphorus-fluorine compounds', Privat Exemplar (1969);
E. Fluck und H. Binder, *Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds*, S 464. Wiley: New York (1972).