

Vollständige r_s - und r_0 -Struktur, ^{14}N -Kernquadrupol-HFS und Dipolmoment von Methylthiocyanat aus dem Mikrowellenspektrum

H. DREIZLER

Institut für Physikal. Chemie, Abt. Chemische Physik, der Universität Kiel

und

H. D. RUDOLPH und H. SCHLESER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1643—1654 [1970]; eingegangen am 19. Juni 1970)

The microwave rotational spectra of five isotopic species of the molecule methyl thiocyanate, CH_3SCN , have been observed in the region between 7 and 33 GHz. From the rotational constants of these and two other species whose spectra were previously known a complete r_s -structure of the molecule could be determined which is compared with several r_0 -structures obtained subject to certain assumptions. The dipole moment components μ_a and μ_b could be determined inclusive of relative sign. The ^{14}N quadrupole coupling tensor, complete with the only non-vanishing non-diagonal element χ_{ab} , could be evaluated from the HFS of the lines and its change upon isotopic substitution.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen bereits die Rotationskonstanten von CH_3SCN und CD_3SCN vor¹. Die daraus berechnete r_0 -Struktur¹ diente als Ausgangsbasis für die Moleküle $\text{CH}_3\text{SC}^{15}\text{N}$, $\text{CH}_3\text{S}^{13}\text{CN}$, $\text{CH}_3^{34}\text{SCN}$, $^{13}\text{CH}_3\text{SCN}$ und CH_2DSCN ², die in die vorliegende Untersuchung einbezogen wurden. Ihre Spektren wurden im Frequenzbereich von 7 — 33 GHz mit konventionellen Stark-Effekt-modulierten Spektrometern^{3,4,5} aufgenommen. Die Temperatur der Absorptionszelle lag bei ca. -40°C , der Dampfdruck der Substanzen zwischen 1 und 20 mT.

In den Tab. 1a—1f sind die Absorptionslinien der Molekülisotope aufgeführt. Bei N15, C13 und M13 konnten neben den starken a -Übergängen ($\mu_a = 4.1\text{D}$) auch schwache b -Linien ($\mu_b = 0.39\text{D}$) gefunden werden, die eine genauere Bestimmung der A-Rotationskonstanten erlaubten. Sie waren z. Tl. durch interne Rotation aufgespalten. Die aus Anpassungsrechnungen⁶ an die mit rk gekennzeichneten Linien gewonnenen Rotationskonstanten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. RUDOLPH, Physikalisches Institut der Universität Freiburg, D- 7800 Freiburg i. Br., Hermann-Herder-Str. 3.

¹ H. DREIZLER u. A. MIRRI, Z. Naturforsch. **23a**, 1313 [1968].

² Abkürzungen für die obige Reihenfolge: MSCN, D3, N15, C13, S34, M13 und D0 für das in bzw. D120 für das außerhalb der CSCN-Ebene liegende D-Atom.

³ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JÄSCHKE und P. WENDLING, Z. Naturforsch. **22a**, 940 (1967).

r_s -Struktur

Der vorliegende Satz von Rotationskonstanten reicht aus, um eine vollständige r_s -Struktur von CH_3SCN nach KRAITCHMAN⁷ und COSTAIN⁸ anzugeben⁹. Aus den r_s -Koordinaten (Tab. 3), deren Unsicherheit lediglich aus den Fehlern der Rotationskonstanten berechnet wurde, lassen sich die r_s -Strukturparameter gewinnen (Tab. 4). Der große Fehler der c -Koordinate von C_I ist auf den geringen Wert der Koordinate zurückzuführen. Um diese Unsicherheit zu verringern, wurde zur Lagebe-

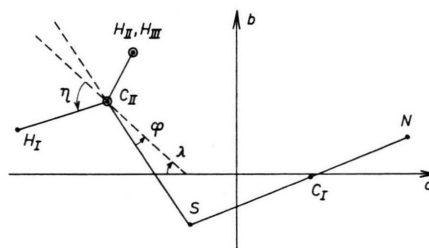


Abb. 1. Zur Bezeichnung der Winkel im Molekül. η ist der Winkel zwischen der Achse der Methylgruppe und der $\text{C}_{\text{II}}\text{H}$ -Bindungsrichtung.

⁴ H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **20a**, 1682 [1965].

⁵ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

⁶ Programm H9, Autor: G. E. HERBERICH

⁷ J. KRAITCHMAN, Amer. J. Phys. **21**, 17 [1953].

⁸ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

⁹ Programm KREQT, Autoren: H. D. RUDOLPH, V. TYPKE.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	$F-F'$	ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ (MHz)	Bemerkung
1 ₀₁	0 ₀₀	2-1 1-1 0-1	7158.12 7157.28 7159.48	7157.97	0.05	rk
2 ₀₂	1 ₀₁	3-2 2-1 1-0	14281.60 14280.80	14281.60	-0.08	rk, hfs
2 ₁₁	1 ₁₀	3-2 2-1 1-0 2-2	15054.78 15053.80 15055.65 15054.15	15054.60	-0.01	rk, hfs
2 ₁₂	1 ₁₁	3-2 2-1 1-0 2-2	13577.20 13576.24 13578.20 13576.85	13577.04	-0.01	rk, } hfs
3 ₀₃	2 ₀₂			21337.57	-0.05	rk
3 ₁₂	2 ₁₁			22559.82	-0.24	rk
3 ₁₃	2 ₁₂			20344.83	0.12	rk
3 ₂₁	2 ₂₀	4-3 3-2 2-1	21609.88 21608.88 21610.33	21609.66	-0.22	rk, } hfs
3 ₂₂	2 ₂₁	4-3 3-2 2-1	21473.96 21472.95 21474.42	21473.74	-0.01	rk, } hfs
4 ₀₄	3 ₀₃			28294.38	-0.09	rk
4 ₁₃	3 ₁₂			30037.47	-0.40	rk
4 ₁₄	3 ₁₃			27088.38	-0.29	rk
4 ₂₂	3 ₂₁			28941.38	-0.81	rk
4 ₂₃	3 ₂₂			28605.02	-0.07	rk
4 ₃₁	3 ₃₀			28703.38	0.35	rk
4 ₃₂	3 ₃₁			28697.74	0.64	rk
5 ₁₄	5 ₁₅	6-6 4-4 5-5	11053.57 11053.29	11053.49	-0.63	hfs
6 ₁₅	6 ₁₆	7-7 5-5 6-6	15430.64 15430.38	15430.49	-1.42	hfs

Tab. 1a. Rotationslinien des CH₂DSCN (DO). $\bar{\nu}_{\text{exp}}$ intensitätsgewichtete Mittelung über die HFS-Komponenten; rk: Linienfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{exp}}$ wurden zur Berechnung der Rotationskonstanten benutzt. hfs: die HFS-Komponenten wurden zur Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten benutzt.

stimmung von C_I der Schwerpunktsatz herangezogen. Er war dazu geeignet, weil die übrigen Atome relativ sicher lokalisiert waren und die Masse des Kohlenstoffatoms ausreichend groß ist. Für das in der *ab*-Ebene liegende H-Atom lieferte die r_s -Methode $c = 0.19$ Å. Jedoch wurde aus Symmetriegründen $c = 0$ gesetzt¹⁰.

Die wesentlichen Resultate der Strukturbestimmung lassen sich wie folgt beschreiben:

1. Die Atome SCN liegen auf einer Geraden. Eine Abknickung — so wie sie bei S(CN)₂ gefunden

wurde¹¹ — konnte nicht nachgewiesen werden. Der maximale Winkel NSC_I aufgrund der Unsicherheit der r_s -Koordinaten beträgt zwar 35', bei Benutzung der mit Hilfe des Schwerpunktsatzes berechneten *b*-Koordinate von C_I aber nur $1.5' \pm 3'$.

¹⁰ Ähnlich große Werte der *c*-Komponente für das in der Ebene liegende Wasserstoffatom ergeben sich z. B. bei: CH₃ONO₂, CH₃NCH, CH₃COF, CH₃COCl. Vgl. B. STARCK, Molekülkonstanten aus MW-Spektroskopischen Messungen, Landolt-Börnstein, Gr. II, Bd. 4, Springer-Verlag Berlin, 1967.

¹¹ L. PIERCE, R. NELSON u. C. Thomas, J. Chem. Phys. **43**, 3423 [1965].

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'}$	$F-F'$	ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ (MHz)	Bemerkung
1 ₀₁	0 ₀₀	2-1 1-1 0-1	7348.51 7347.62 7349.87	7348.36	0.01	rk
2 ₀₂	1 ₀₁	3-2 2-1 1-0	14651.12 14650.22	14651.05	-0.12	rk
2 ₁₁	1 ₁₀	3-2 2-1 1-0 2-2	15505.12 15504.16 15505.98 15504.49	15504.95	0.01	rk, hfs
2 ₁₂	1 ₁₁	3-2 2-1 1-0 2-2	13888.60 13887.67 13889.71 13888.27	13888.47	0.01	rk, } hfs
3 ₀₃	2 ₀₂			21863.52	-0.35	rk
3 ₁₃	2 ₁₂			20804.98	-0.02	rk
3 ₁₂	2 ₁₁			23227.78	-0.43	rk
3 ₂₁	2 ₂₀	4-3 3-2 2-1	22226.31 22225.31 22226.83	22226.10	-0.15	} hfs
3 ₂₂	2 ₂₁	4-3 3-2 2-1	22045.23 22044.23 22045.76	22044.99	-0.07	} hfs
4 ₁₃	3 ₁₂			30913.25	-0.57	rk
4 ₀₄	3 ₀₃			28946.16	-0.36	rk
4 ₁₄	3 ₁₃			27689.92	-0.57	rk
4 ₂₂	3 ₂₁			29804.31	-0.50	rk
4 ₂₃	3 ₂₂			29357.23	-0.74	rk
4 ₃₁	3 ₃₀			29489.43	-0.03	
4 ₃₂	3 ₃₁			29479.90	0.05	
4 ₁₃	4 ₁₄			8070.99	-0.17	
5 ₁₄	5 ₁₅			12078.11	-0.73	
6 ₁₅	6 ₁₆			16837.70	-1.89	
7 ₁₆	7 ₁₇			22296.93	-3.31	

Tab. 1b. Rotationslinien des CH₂DSCN (D120).

2. Die Methylgruppe zeigt eine leichte Asymmetrie. Die Verkürzung um 0.013 Å des CH_I-Abstandes gegenüber den beiden anderen liegt außerhalb der Fehlergrenze. Eine ähnliche Sachlage findet man bei den CH₃COOH und CH₃COCl.

3. Die Achse der Methylgruppe ist gegenüber der SC_{II}-Richtung auf die α -Achse hin abgeknickt. Definiert man als Achse die Richtung der Normalen durch den Schwerpunkt der H₃-Ebene, so erhält man für den Knickwinkel φ gegen die SC_{II}-Bindungsrichtung bzw. für den Winkel λ zwischen Methylachse und α -Richtung (s. Abb. 1)

$$\varphi = 3^\circ 4' \quad \text{bzw.} \quad \lambda = 57^\circ 10'$$

und für den Winkel α , um den die beiden H-Atome außerhalb der Molekülebene gegenüber dem dritten H-Atom aus dieser Ebene herausgedreht sind

$$\alpha = 119^\circ 36'.$$

Die Fehler betragen etwa 40'. Der aus diesem Modell folgende Wert von $I_\alpha = 3.186 \text{ amu}\text{\AA}^2$ für das Trägheitsmoment der CH₃-Gruppe um diese Achse kommt dem in anderen Rechnungen benutzten mit $I_\alpha = 3.212 \text{ amu}\text{\AA}^2$ recht nahe^{12,1}.

¹² S. NAKAGAWA, S. TAKAHASHI, T. KOJIMA u. C. C. LIN, J. Chem. Phys. **43**, 3583 [1965].

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	$F-F'$	ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ (MHz)	Bemerkung
1 ₀₁	0 ₀₀	2-1 1-1 0-1	7369.41 7368.48 7370.79	7369.25	0.04	rk, hfs
2 ₀₂	1 ₀₁			14697.99	0.03	rk
2 ₁₁	1 ₁₀	3-2 2-1	15533.08 15532.22	15532.91	-0.04	rk
2 ₁₂	1 ₁₁	3-2 2-1 1-0 2-2	13944.14 13943.26 13945.25 13943.85	13944.02	0.08	
3 ₀₃	2 ₀₂			21946.39	-0.07	
3 ₁₃	2 ₁₂			20891.21	0.03	
3 ₁₂	2 ₁₁			23273.27	0.18	
3 ₂₁	2 ₂₀			22268.83	0.01	
3 ₂₂	2 ₂₁	4-3 3-2 2-1	22108.11 22107.09 22108.66	22107.91	0.27	hfs
4 ₀₄	3 ₀₃			29077.99	-0.36	
4 ₁₃	3 ₁₂			30980.41	-0.56	
4 ₁₄	3 ₁₃			27810.47	0.13	
4 ₂₂	3 ₂₁			29843.53	-0.28	
6 ₁₅	6 ₁₆	7-7 } 5-5 } 6-6 }	16575.33 16575.03	16575.24	-2.26	hfs
7 ₁₆	7 ₁₇	8-8 } 6-6 } 7-7 }	21976.09 21975.81	21976.00	-4.28	hfs
1 ₁₁	0 ₀₀		E 18661.45 A 18661.86	18661.59	-0.01	rk
3 ₂₁	3 ₁₂			32912.95	-0.02	
3 ₀₃	2 ₁₂			11407.96	-0.18	
3 ₁₃	2 ₀₂			31429.81	-0.31	
3 ₁₂	3 ₀₃			14248.88	0.00	
4 ₂₂	4 ₁₃			31776.18	-0.38	
4 ₁₃	4 ₁₄		E 16151.25 A 16151.99	16151.49	0.01	rk
5 ₂₃	5 ₁₄			30670.63	0.95	
5 ₁₄	5 ₀₅		E 18725.33 A 18726.33	18725.66	-0.58	
6 ₁₅	6 ₀₆		E 22060.47 A 22061.71	22060.88	-1.36	

Tab. 1c. Rotationslinien des $^{13}\text{CH}_3\text{SCN}$. A und E Torsionsspezies (Aufspaltungen aufgrund interner Rotation).

Eine andere Möglichkeit, die Richtung der Methylgruppe zu bestimmen, bietet die interne Rotation, da die Aufspaltung einer Linie unter anderem von der Richtung der internen Rotationsachse bezüglich der Hauptträgheitsachsen abhängt.

Es wurde deshalb eine Rechnung mit allen verfügbaren Linien von MSCN^1 durchgeführt, in der außer dem reduzierten Hinderungspotential s auch die Richtung der internen Rotationsachse zur Anpassung an die gemessenen Aufspaltungen freige-

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'}$	$F-F'$	ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ (MHz)	Bemerkung
1 ₀₁	0 ₀₀	2-1 1-1 0-1	7454.58 7453.66 7455.97	7454.43	-0.04	rk, hfs
2 ₀₂	1 ₀₁	3-2 2-1 1-0	14870.07 14869.14 14871.59	14870.00	-0.18	rk, hfs
2 ₁₁	1 ₁₀	3-2 2-1 1-0	15698.86 15697.94 15699.68	15698.69	-0.06	rk
2 ₁₂	1 ₁₁	3-2 2-1 1-0	14119.14 14118.19 14120.30	14119.00	-0.14	hfs
3 ₀₃	2 ₀₂			22208.54	-0.44	
3 ₁₃	2 ₁₂			21154.71	-0.34	
3 ₁₂	2 ₁₁			23523.02	-0.26	
3 ₂₂	2 ₂₁	4-3 3-2 2-1	22363.60 22362.56 22364.16	22363.39	-0.17	hfs
4 ₀₄	3 ₀₃			29434.93	-0.71	
4 ₁₄	3 ₁₃			28163.58	-0.62	
4 ₁₃	3 ₁₂			31315.54	-0.76	
4 ₂₂	3 ₂₁			30169.16	-0.69	
4 ₂₃	3 ₂₂			29787.40	-0.33	
1 ₁₀	1 ₀₁			12453.54	-0.24	
1 ₁₁	0 ₀₀			19118.47	0.02	rk
2 ₁₁	2 ₀₂			13282.08	-0.28	
2 ₁₂	1 ₀₁			25782.81	-0.31	
3 ₁₂	3 ₀₃		E 14596.35 A 14596.94	14596.55	-0.11	
3 ₁₃	2 ₀₂			32067.35	-0.64	
3 ₀₃	2 ₁₂			11295.68	-0.36	
4 ₀₄	3 ₁₃			19576.34	-0.40	
4 ₁₃	4 ₀₄		E 16476.85 A 16477.58	16477.09	0.01	rk
5 ₁₄	5 ₀₅		E 19017.20 A 19018.29	19017.57	-0.29	
6 ₁₅	6 ₀₆		E 22305.74 A 22307.23	22306.24	-1.25	
6 ₂₄	6 ₁₅		E 30811.12 A 30812.00	30811.41	-1.67	
7 ₁₆	7 ₀₇		E 26403.01 A 26404.88	26403.63	-2.10	
8 ₂₆	8 ₁₇		E 30218.37 A 30219.36	30218.71	-1.60	

Tab. 1d. Rotationslinien des CH₃S¹³CN.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{xep}} - \nu_{\text{exp}}$ (MHz)	Bemerkung
1 ₀₁	0 ₀₀	7456.33	-0.14	rk
2 ₀₂	1 ₀₁	14871.11	0.27	rk
2 ₁₁	1 ₁₀	15723.24	-0.23	rk
2 ₁₂	1 ₁₁	14102.12	-0.29	rk
3 ₀₃	2 ₀₂	22201.84	0.07	rk
3 ₁₃	2 ₁₂	21128.09	0.13	rk
3 ₁₂	2 ₁₁	23558.44	0.27	rk
3 ₂₁	2 ₂₀	22537.34	0.28	
3 ₂₂	2 ₂₁	3 ₀₃ -2 ₀₂ von MSCN stört		
4 ₀₄	3 ₀₃	29411.44	0.01	rk
4 ₁₄	3 ₁₃	28124.59	0.01	rk
4 ₁₃	3 ₁₂	31358.37	-0.13	rk
4 ₂₂	3 ₂₁	30207.18	0.21	rk
4 ₂₃	4 ₂₂	29793.20	0.08	rk
7 ₁₆	7 ₁₇	22411.82	-0.52	

Tab. 1e. Rotationslinien des CH₃³⁴SCN.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} (MHz)	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ (MHz)	Bemerkung
1 ₀₁	0 ₀₀		7271.28	0.01	rk
2 ₀₂	1 ₀₁		14507.15	-0.01	rk
2 ₁₁	1 ₁₀		15297.87	0.01	rk
2 ₁₂	1 ₁₁		13787.19	-0.03	
3 ₀₃	2 ₀₂		21672.65	-0.14	
3 ₂₁	2 ₂₀		21953.26	-1.66	
3 ₁₂	2 ₁₁		22923.72	-0.41	
3 ₁₃	2 ₁₂		20659.20	0.02	
3 ₂₂	2 ₂₁		21814.66	0.86	
4 ₀₄	3 ₀₃		28735.34	-0.55	
4 ₁₄	3 ₁₃		27506.31	-0.39	
4 ₁₃	3 ₁₂		30521.16	-0.59	
4 ₂₃	3 ₂₂		29057.35	-0.19	
4 ₃₂	3 ₂₁		29153.42	-0.60	
4 ₂₂	3 ₂₁		29406.20	-0.50	
4 ₃₁	3 ₃₀		29155.80	-3.23	
1 ₁₀	1 ₀₁	E 12463.45 A 12463.90	12463.60	0.02	
1 ₁₁	0 ₀₀		18979.53	0.01	rk
2 ₁₁	2 ₀₂		13254.17	-0.10	
4 ₁₃	4 ₀₄	E 16291.17 A 16291.90	16291.45	0.01	rk
4 ₀₄	3 ₁₃		18760.51	-0.66	
5 ₀₅	4 ₁₄		26924.40	-1.20	
6 ₂₄	6 ₁₅	E 31006.42 A 31007.19	31006.66	-0.88	
7 ₁₆	7 ₀₇	E 25691.32 A 25693.05	25691.89	-2.34	
10 ₂₈	10 ₁₉	E 31938.85 A 31940.19	31939.29	-4.13	

Tab. 1f. Rotationslinien des CH₃SC¹⁵N.

geben war¹³. Der auf diese Weise errechnete Winkel von $\lambda = 57^\circ 24'$ steht in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

Inwieweit die CH₃-Gruppe nun tatsächlich asymmetrisch ist, läßt sich mit der r_s -Methode nur schwer feststellen. Es ist nämlich nicht genau bekannt, in welchem Maße die vernachlässigte Änderung der Nullpunktschwingung bei Deuterierung die Ergebnisse im einzelnen verfälscht. Man weiß lediglich, daß der Abstand CD ca. 0.003 Å kürzer als CH ist¹⁴, während die Kraitichman-Methode exakt gleiche Struktur der verwendeten Molekülisotope voraussetzt. Der große Wert der c -Koordinate des in der a,b -Ebene liegenden Wasserstoffatoms ist eine bekannte Folge dieser Unzulänglichkeit, die bei exakten Aussagen insbesondere über die Lage der leichtesten Atome zu berücksichtigen ist.

Aus diesem Grunde ist bei Aussagen hinsichtlich einer Asymmetrie der Methylgruppe besondere Vorsicht geboten.

r_0 -Struktur

Die Ergebnisse der r_0 -Strukturrechnungen unterscheiden sich, wie zu erwarten, geringfügig voneinander, je nach den verwendeten Molekülen und den variierten Strukturparametern (Tab. 5). Aus folgenden drei Kombinationen von isotopen Molekülen wurden r_0 -Strukturen berechnet¹⁵

- alle Moleküle (MSCN, D3, DO, D120, M13, S34, C13, N15);
- alle Moleküle außer D3;
- alle Moleküle außer den deuterierten D3, DO, D120.

Da eine Abknickung der C₁N-Bindungsrichtung von der SC₁-Richtung nur sehr geringen Einfluß auf die restlichen r_0 -Parameter hatte (maximaler Winkel C₁SN 12'), wurde SCN als geradlinig angenommen. Außerdem wurde zunächst C₃-Symmetrie der Methylgruppe vorausgesetzt. Zur Anpassung waren stets freigegeben:

alle Bindungsabstände — die drei CH-Abstände jedoch übereinstimmend — Winkel CSC sowie die Winkel η (vgl. Abb. 1).

¹³ Programm SPLIT 5, Autor: H. D. RUDOLPH.

¹⁴ V. W. LAURIE u. D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **37**, 1687 [1962].

¹⁵ Programm TSROA, Autor: V. TYPKE.

	<i>A</i> (MHz)		<i>B</i> (MHz)		<i>C</i> (MHz)		κ
MSCN	15786.913	(58)	4155.535	(12)	3354.134	(12)	−0.87108
D3*	13202.32	(640)	3807.932	(31)	3067.512	(31)	−0.85388
D0	15556.60	(720)	3948.348	(21)	3209.569	(21)	−0.88033
D120	14422.43	(380)	4078.296	(5)	3270.057	(5)	−0.85506
M13	15374.250	(38)	4081.868	(8)	3287.345	(8)	−0.86853
S34	15421.44	(460)	4133.447	(10)	3322.890	(10)	−0.86601
C13	15786.118	(100)	4122.141	(22)	3332.334	(20)	−0.87316
N15	15721.553	(16)	4013.293	(5)	3257.976	(5)	−0.87879

* Nach einer privaten Mitteilung von H. HEIMBURGER.

	<i>I_a</i>	<i>I_b</i>	<i>I_c</i>	
MSCN	32.0222	121.6524	150.7188	
D3	38.2876	132.7584	164.8016	
D0	32.4962	128.0361	157.5074	
D120	35.0517	123.9564	154.5939	(amuÅ ²)
M13	32.8817	123.8479	153.7809	
S34	32.7811	122.3025	152.1359	
C13	32.0238	122.6379	151.7048	
N15	32.1553	125.9641	155.1672	

Tab. 2. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente (Effektivwerte) der Isotope von CH₃SCN. Konversionsfaktor 505.531 GHz · AMU · Å². In Klammern der Fehler in Einheiten der letzten Stelle.

	S	C _I	N	C _{II}	H _I	H _{II}	H _{III}
<i>a</i>	−0.5777 (24)	0.9974 (3)	2.0922 (1)	−1.4832 (1)	−2.5222 (12)	−1.2393 (25)	−1.2393 (25) ^b
<i>b</i>	−0.6289 (20)	−0.0326 (170) ^a	0.3791 (5)	0.9541 (2)	0.6881 (40)	1.5160 (18)	1.5160 (18) ^b
<i>c</i>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 ^b	0.8961 (38)	−0.8961 (38) ^b

^a Aus dem Schwerpunktsatz folgt $b = -0.0333$ (55) Å.

^b Aus Symmetriegründen. Die Kraitchman-Gleichungen ergeben für die *c*-Koordinate von S, C_I, N, C_{II}, H_I: $\sqrt{-0.002}, 0.024, \sqrt{-0.002}, \sqrt{-0.001}, 0.193$ (15). Sie wurden Null gesetzt.

$\sum m_i a_i = 0.042$ amu Å, $\sum m_i b_i = -0.099$ amu Å, $\sum m_i a_i b_i = 0.025$ amu Å².

Tab. 3. *r_s*-Koordinaten der Atome von MSCN. Angaben in Å. In Klammern der Fehler in Einheiten der vierten Dezimalstelle, berechnet aus dem Fehler der Rotationskonstanten. Er erfaßt nicht den systematischen Fehler der Methode.

Abstände:	(Å)	Winkel:
S-C _I	1.6842 (30)	C _I SC _{II} 99° 2' (5')
C _I -N	1.1697 (20)	H _I C _{II} H _{II} 110° 15' (14')
S-C _{II}	1.8237 (21)	H _{II} C _{II} H _{III} 111° 17' (7')
C _{II} -H _I	1.0725 (15)	H _I C _{II} S 105° 25' (15')
C _{II} H _{II}	1.0855 (43)	H _{II} C _{II} S 109° 44' (8')
H _I -H _{II}	1.7704 (34)	λ_{\perp} 57° 10' (40')
H _{II} -H _{III}	1.7922 (91)	λ_1 60° 14' (17')
		α 20° 44' (3')

In Klammern der Fehler in Einheiten der letzten Stelle. λ_{\perp} Winkel zwischen *a*-Achse und Normalen auf der H₃-Ebene.

λ_1 Winkel zwischen *a*-Achse und SC_{II}-Bindungsrichtung. α Winkel zwischen *a*-Achse und SN-Bindungsrichtung. Verwendet wurde für C_I die *b*-Koordinate aus dem Schwerpunktsatz.

Tab. 4. *r_s*-Strukturparameter in MSCN. Bezeichnung wie in Tab. 3.

Es erwies sich als notwendig, zur besseren Wiedergabe der Rotationskonstanten der deuterierten Moleküle eine Abknickung der gesamten noch C₃-

symmetrisch angenommenen Methylgruppe von der SC-Bindungsrichtung zuzulassen (Einführung des Winkels φ in Abb. 1.).

Eine weitere Verbesserung erreichte man dadurch, daß man die C₃-Symmetrie zugunsten einer Spiegelsymmetrie bezüglich der CSC-Rumpfebene aufgab. Die beiden außerhalb der Rumpfebene liegenden H-Atome konnten sich dabei auf einem Kegelmantel bewegen (wobei die drei CH-Abstände stets übereinstimmen). Gleichzeitige Freigabe der einzelnen CH-Abstände sowie der Winkel η_I, η_{II} (unter Beibehaltung der Spiegelsymmetrie) führte wegen zu hoher Korrelation zu physikalisch sinnlosen Ergebnissen.

Die *r₀*-Struktur liefert im wesentlichen folgendes Ergebnis:

1. Keine der *r₀*-Strukturrechnungen ergab eine wesentliche Abweichung von der Geradlinigkeit der Atomanordnung SCN.

r_0	SC _I	C _I N Abstände in Å	SC _{II}	CH	CSC	φ	η Winkel in °	α	σ (MHz)
Anpassung mit allen Molekülen:									
I	1.6972	1.1616	1.8064	1.0741	99.09	2.92	69.64	120.68	0.94
II	1.6989	1.1612	1.8043	1.0718	98.98	3.39	69.34	120.0	1.75
Anpassung mit allen Molekülen außer D3:									
III	1.6978	1.1615	1.8049	1.0685	99.01	3.61	69.08	120.0	0.78
IV	1.6967	1.1622	1.8068	1.0711	99.11	3.05	69.54	120.96	0.55
Anpassung mit allen Molekülen außer D3, D0, D120:									
V	1.6942	1.1639	1.8112	1.0860	99.35	0.0	70.86	123.50	0.14
VI	1.6951	1.1612	1.8110	1.0807	99.31	2.92	70.62	122.95	0.20
VII	1.6958	1.1645	1.8076	1.0576	99.02	2.93	69.17	120.0	0.12
r_s	1.6842	1.1697	1.8237	1.0725 CH _I 1.0855 CH _{II}	99.12	2.9	71.24		

Die r_0 -Abstände sind mit vier Dezimalstellen angegeben, da die r_0 -Rotationskonstanten unter Benutzung der Abstände mit nur drei Dezimalen von den experimentellen Rotationskonstanten z. Tl. wesentlich stärker abweichen. So liegen z. B. die ΔA_i (vgl. Tab. 6) für die r_{0I} -Struktur zwischen -3.3 und -5.2 MHz. Unterstrichene Parameter wurden fest vorgegeben.

φ = Winkel zwischen der Achse der Methylgruppe und der SC_{II}-Richtung, η = Winkel zwischen der Achse der Methylgruppe und der CH-Richtung (für die drei H-Atome jeweils gleich), α = Winkel, um den H_{II} (entsprechend H_{III}) aus der Symmetrieebene des Moleküls herausgedreht ist.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{(\Delta A_i)^2 + (\Delta B_i)^2 + (\Delta C_i)^2\} / 3N}$$

ΔA_i etc. sind die Abweichungen der experimentellen Rotationskonstanten von den aus der r_0 -Struktur folgenden Werten.

Tab. 5. r_0 -Strukturparameter in MSCN.

		r_{0I}	r_{0IV}	r_{0V}	r_s
MSCN	ΔA	0.063	0.116	0.116	171.6
	ΔB	0.592	0.266	-0.309	-11.2
	ΔC	-1.137	-0.500	-0.110	-4.5
D3	ΔA	-0.598	*	*	115.4
	ΔB	-1.725			-12.5
	ΔC	-2.558			-4.3
D0	ΔA	0.299	-0.042		148.1
	ΔB	0.127	-0.564	*	-11.2
	ΔC	0.107	0.412		-4.6
D120	ΔA	0.915	-0.078		143.7
	ΔB	-0.601	-1.138	*	-12.1
	ΔC	0.304	1.078		-4.6
M13	ΔA	-0.122	-0.254	0.015	169.9
	ΔB	0.034	-0.215	0.018	-10.6
	ΔC	-1.602	-0.955	-0.057	-4.0
S34	ΔA	-0.279	-0.026	-0.142	167.3
	ΔB	1.096	0.754	0.172	-11.0
	ΔC	-0.981	-0.359	0.010	-4.4
C13	ΔA	-0.278	-0.223	-0.185	171.3
	ΔB	1.164	0.824	0.122	-11.0
	ΔC	-0.732	-0.116	0.182	-4.4
N15	ΔA	0.356	0.527	0.192	172.4
	ΔB	0.836	0.555	-0.020	-10.5
	ΔC	-0.949	-0.327	0.001	-4.2

* Diese Strukturen wurden nicht bestimmt.

Tab. 6. Abweichungen der r_s - und einiger r_0 -Rotationskonstanten von den experimentellen Werten (in MHz).

2. Eine Abknickung der Methylgruppe um ca. 3° von der SC_{II} -Bindungsrichtung bringt eine deutliche Verbesserung der Anpassung und erscheint daher sinnvoll.

Beide Punkte stehen in Einklang mit der r_s -Struktur.

3. Die Bindungsabstände der schweren Atome weichen bis zu 0.015 \AA von den r_s -Werten ab. Sie liegen also außerhalb der Fehlergrenze der r_s -Werte.

4. Bei Hinzunahme deuterierter Molekülisotope zur Anpassung nähert sich die CH_3 -Gruppe der C_3 -Symmetrie. Tabelle 6 bringt die Abweichungen der aus der r_s - und einigen r_0 -Strukturen folgenden Rotationskonstanten von den experimentellen Werten.

Lage des Dipolmoments

DREIZLER u. MIRRI¹ hatten für MSCN aus Stark-Effektuntersuchungen an a - und b -Übergängen die Werte $\mu_a = 4.11 \pm 0.08 \text{ D}$ und $\mu_b = 0.39 \pm 0.1 \text{ D}$ (im folgenden μ_0 genannt) gefunden. In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, die Richtung des Dipolmomentes im Molekül genauer festzulegen. Da die Ablagen der Stark-Satelliten nur von den Quadraten der Dipolmomentkomponenten abhängen, sind gemäß Abb. 2 zunächst vier Orientierungen möglich.

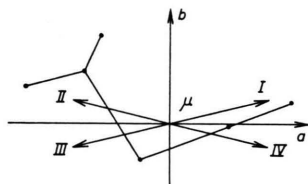


Abb. 2. Mögliche Lagen des Dipolmoments. IV bzw. II ist die realisierte Lage. Der Winkel zwischen der a -Achse und dem Dipolmoment beträgt ca. $5^\circ 30'$.

Die übliche Methode, durch Messungen der Dipolmomentkomponenten eines Molekülisotops und dem bekannten Drehwinkel ϵ im Hauptachsensystem gegenüber dem Ausgangsmolekül die relativen Vorzeichen von μ_a und μ_b und damit die Lage des Dipols im Molekül zu ermitteln (wobei die Richtungen I und II sowie II und IV nicht unterschieden werden), war unbrauchbar. Eine genaue Bestimmung von μ_b war von vornherein unmöglich, da bei den gefundenen b -Übergängen — nur aus ihnen ist in unserem Fall eine ausreichend präzise Bestimmung möglich — Stark-Satelliten nicht beobachtet worden waren.

Nachstehend beschriebenes Verfahren erwies sich jedoch als erfolgreich:

Da der Stark-Effekt sowohl von $|\mu_a|$ als auch von $|\mu_b|$ abhängt, muß sich die Ablage eines Satelliten irgendeines Molekülisotops gegenüber dem eines Bezugsmoleküls verändern. Die Änderung wird im allg. umso größer sein, je mehr sich die Dipolmomentkomponenten unterscheiden. Für die weiteren Untersuchungen war deswegen ein isotopes Molekül mit einem möglichst großen Kippwinkel ϵ gegenüber MSCN wünschenswert. Am günstigsten lagen die Verhältnisse bei CD_3SCN , das gegen CH_3SCN um $3^\circ 15'$ gedreht ist (Abb. 3).

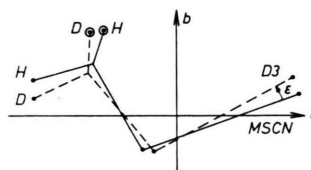


Abb. 3. Lage von MSCN und D3 im jeweiligen Hauptachsensystem.

Bei allen anderen isotopen Molekülen liegt die Drehung bei 1° und weniger. Die Werte sind der r_0 -Struktur entnommen (Tab. 6). Für die Dipolmomentkomponenten von D3 (s. Abb. 4) erhält man mit μ_0 in Richtung I bzw. IV

$$\begin{aligned} \mu_a &= 4.08 \text{ D} & \mu_b &= 0.62 \text{ D (kurz } \mu_{\text{I}}) & \text{bzw.} \\ \mu_a &= 4.125 \text{ D} & \mu_b &= 0.16 \text{ D (kurz } \mu_{\text{IV}}) . \end{aligned}$$

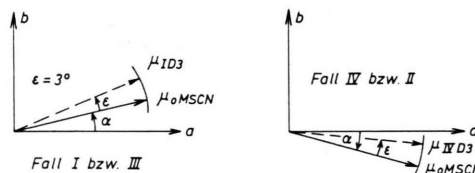


Abb. 4. Die mit der Isotopierung verbundenen möglichen Richtungsänderungen des Dipolmoments, vom jeweiligen Hauptachsensystem aus betrachtet.

Da die Messungen nur an a -Übergängen vorgenommen werden konnten, mußte noch geprüft werden, ob bei diesen meßbare Abänderungen der Frequenzablagen der Stark-Satelliten für die Sätze von Dipolmomentkomponenten μ_{I} bzw. μ_{IV} gegenüber denen für den Satz μ_0 überhaupt zu erwarten waren. Die Ablagen $\Delta\nu$ eines Stark-Satelliten für ein (hypothetisches) Molekül mit den Rotationskonstanten von D3 und den Dipolmomentkomponenten μ_a^0, μ_b^0 von MSCN wären $\Delta\nu = \Delta\nu(\mu_a^0, \mu_b^0)$

(überdies eine Funktion des Übergangs $J \tau M \rightarrow J' \tau' M'$).

Um mit der Realität von D3 übereinzustimmen, müssen die Dipolmomentkomponenten so abgeändert werden, wie sie der Änderung $0 \rightarrow \text{I}$ bzw. $0 \rightarrow \text{IV}$ entspricht (Abb. 4). Die Verschiebung des Satelliten beträgt dann:

$$\delta \Delta \nu = \left(\frac{\partial \Delta \nu}{\partial \mu_a} \right)_{\mu_0} \delta \mu_a + \left(\frac{\partial \Delta \nu}{\partial \mu_b} \right)_{\mu_0} \delta \mu_b.$$

Dabei besitzen $\delta \mu_a$ und $\delta \mu_b$ nach Abb. 4 sowohl für $0 \rightarrow \text{I}$ wie auch für $0 \rightarrow \text{IV}$ verschiedenes Vorzeichen. Man erkennt, daß

1. nennenswerte Änderungen $\delta \Delta \nu$ nur auftreten, wenn die Vorzeichen der partiellen Ableitungen verschieden sind und, sofern dies erfüllt ist,

2. die Substitution MSCN \rightarrow D3I und MSCN \rightarrow D3IV zu unterschiedlichen Vorzeichen von $\Delta \nu$ führt.

Für den Übergang $2_{02}-1_{01}$ (er war wegen seiner geringen Hyperfeinstruktur gut geeignet) wurden die Differenzenquotienten $\delta \Delta \nu / \delta \mu_a$ und $\delta \Delta \nu / \delta \mu_b$ bei drei Stark-Spannungen berechnet¹⁶. Der Satellit $M = 0$ erwies sich als brauchbar, da für ihn doch recht deutliche Abweichungen gegenüber $\Delta \nu(\mu_0)$ auftreten sollten. Bei $M = 1$ lagen die Verhältnisse ungünstiger, da hier die Vorzeichen beider partiellen Ableitungen übereinstimmen. Tab. 7 bringt die bei den drei Spannungen gemessenen und für die drei Dipolmomente $\mu_0, \mu_{\text{I}}, \mu_{\text{IV}}$ berechneten Frequenzablagen des Satelliten $M = 0$ von D3. Dabei sind $\Delta \nu_{\text{ber}}(\text{I}-0) = \Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_{\text{I}}) - \Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_0)$ und $\text{Korr}(0) = \Delta \nu_{\text{exp}} - \Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_0)$. Eine direkte Berechnung von μ_a und μ_b für D3 aus den gemessenen Stark-Satellitenablagen hätte jedoch möglicherweise zu keiner sicheren Aussage geführt, da die

Komponenten von μ_0 mit einem Fehler behaftet sind, der z. Tl. größer ist als die durch die Kippung hervorgerufene Änderung. So lägen z. B. für $\mu_a \geq 4.16\text{D}$ bzw. $\mu_a \leq 4.06\text{D}$ (beide Werte noch innerhalb der Fehlergrenze!) und $\mu_b = 0.39\text{D}$ die Stark-Satelliten für μ_{I} und μ_{IV} auf derselben Frequenzseite des Satelliten für μ_0 . Damit würde das Verfahren zusammenbrechen.

Um diese Unsicherheit zu umgehen, wurde auf eine Art Differenzverfahren unter expliziter Verwendung der Starkablage $\Delta \nu$ für denselben Übergang des MSCN zurückgegriffen. Für MSCN wurde mit den Dipolmomentkomponenten von μ_0 bei denselben Starkspannungen die Ablagen berechnet und mit den gemessenen verglichen. Die Abweichungen $\text{Korr}(0)$ bei MSCN liegen innerhalb der Fehlergrenze von μ_0 und besitzen alle das gleiche (positive) Vorzeichen. Das bedeutet für $\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_0)$, $\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_{\text{I}})$ und $\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_{\text{IV}})$ zu hohe Werte. Addiert man nun zu Spalte 5 die Frequenzkorrekturen $\text{Korr}(0)$, so erhält man die in der letzten Spalte 9 eingetragenen verbesserten Berechnungen für die Frequenzablagen der Starksatelliten von D3(I) und D3(IV). Ein Vergleich der gemessenen (Spalte 2) mit den so korrigierten berechneten Ablagen (Spalte 9) zeigt eindeutig bessere Übereinstimmung für D3(IV).

Bei diesem Verfahren ist es gar nicht einmal nötig, daß die Dipolmomentkomponenten μ_a^0, μ_b^0 von MSCN sowie der Eichfaktor der Zelle sehr genau bekannt sind, da die durch ungenauere Werte verursachten Unterschiede zwischen Experiment und Rechnung weitgehend durch die Korrekturgröße $\text{Korr}(0)$ ausgeglichen werden.

Es sei jedoch betont, daß als wesentliche Annahme die Konstanz des Dipolmoments zweier Isotoper

Stark- spg. (V)	D3		D3(I)		MSCN			D3(I) korr	
	$\Delta \nu_{\text{exp}}$	$\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_0)$	$\Delta \nu_{\text{ber}}(\text{I}-0)$	$\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_{\text{I}})$	$\Delta \nu_{\text{exp}}$	$\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_0)$	$\text{Korr}(0)$	$\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_{\text{I}}) + \text{Korr}(0)$	
150	-10.89	-10.58	+0.23	-10.35	-9.57	-9.66	+0.09	-10.24	
220	-22.71	-22.54	+0.49	-22.05	-20.56	-20.62	+0.06	-21.99	
301	-42.28	-41.78	+1.02	-40.76	-37.96	-38.27	+0.31	-40.45	
			D3(IV)		Diese Spalten dienen zur Berechnung einer aus dem Vergleich ber/exp am MSCN gewonnenen Korrektur			D3(IV)korr	
			$\Delta \nu_{\text{ber}}(\text{IV}-0)$	$\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_{\text{IV}})$				$\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_{\text{IV}}) + \text{Korr}(0)$	
			-0.15	-10.73				-10.64	
			-0.33	-22.87				-22.81	
			-0.72	-42.50				-42.19	

Tab. 7. Gemessene und für verschiedene Dipolmomentkomponenten berechnete Ablagen der Starksatelliten von D3 und MSCN (Übergang $2_{02}-1_{01}$, $M = 0$). Die verschiedenen Werte $\Delta \nu_{\text{ber}}(\mu_0)$ für D3 und MSCN beruhen auf den unterschiedlichen Rotationskonstanten. Frequenzangaben in MHz.

¹⁶ Programm RROSE, Autor: A. TRINKAUS.

Moleküle einging. Wie gut die Voraussetzung auch bei Dreifachdeuterierung erfüllt ist, ist schwer zu beantworten.

Quadrupolkopplungskonstanten

Die Komponenten einiger Linien der durch ^{14}N hervorgerufenen Hyperfeinstruktur sind in den Tabellen 1a–1f aufgeführt. Über die HFS-Komponenten wurde intensitätsgewichtet gemittelt¹⁷, um die hypothetische durch HFS ungestörte Linienfrequenz zu erhalten. Die mit hfs gekennzeichneten Übergänge wurden zur Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten herangezogen¹⁸ (Tab. 8). Eine

	χ_{aa}	χ_{bb}	χ_{cc}
MSCN*	-3.20 ± 0.02	2.02 ± 0.02	1.18 ± 0.02
D3***	-2.90 ± 0.02	1.77 ± 0.02	1.14 ± 0.02
D0	-3.11 ± 0.02	1.95 ± 0.02	1.16 ± 0.02
D120	-3.08 ± 0.02	2.00 ± 0.03	1.08 ± 0.03
M13	-3.11 ± 0.02	1.98 ± 0.03	1.13 ± 0.02
C13	-3.16 ± 0.04	$2.01 \pm 0.03^{**}$	$1.15 \pm 0.03^{**}$

Diagonalelemente des Quadrupolkopplungstensors:

$$\chi_{zz} = -4.18 \pm 0.2 \quad \chi_{xx} = 3.02 \pm 0.2 \quad \chi_{yy} = 1.16 \pm 0.2$$

Außerdiagonalelement χ_{ab} von MSCN: $\chi_{ab} = -2.48 \pm 0.2$

* aus ¹ übernommen,

** berechnet,

*** s. Fußnote¹⁹.

Tab. 8. Kernquadrupolkopplungskonstanten (in MHz) der Isotope von CH_3SCN .

Auflösung in HFS-Multipletts der in natürlicher Konzentration gemessenen Linien von S34 gelang wegen zu geringer Intensität nicht. Wie Rechnungen ergaben¹³, beträgt bei einigen a -Übergängen bis $J = 3$ die Aufspaltung infolge interner Rotation bis zu 200 KHz. Dies führt zu einer Überlappung der beiden HFS-Muster bzw. Verbreiterung der Linien. Dadurch wurde die Meßgenauigkeit etwas beeinträchtigt. Es wurden deshalb bei der Anpassung der Kopplungskonstanten nur solche Rotationsübergänge benutzt, bei denen die Aufspaltung durch interne Rotation unterhalb von etwa 100 KHz lagen, während die HFS-Aufspaltung dagegen vergleichsweise groß war. Bei den Übergängen $6_{06} - 6_{16}$ und $7_{16} - 7_{17}$ allerdings lagen die Verhältnisse genau umgekehrt; die weitabständige Dublettstruktur der Linien aufgrund der internen Rotation erlaubte die ungestörte Beobachtung der HFS-Multiplettstruktur jedes der beiden Dublettpartner. Bei den deut-

rierten Molekülen wiederum war der Einfluß der internen Rotation so gering, daß er nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Quadrupolkopplungstensor

Die Störenergien in 1. Ordnung der Rotationsniveaus aufgrund der Wechselwirkung zwischen Molekülrotation und Kernspin, die durch das Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort vermittelt wird, geben allein die Diagonalelemente χ_{gg} des Quadrupolkopplungstensors ($\chi_{gg'}$) bezüglich der Hauptträgheitsachsen $g, g' = a, b, c$. Im allgemeinen lassen sich also nur diese einer HFS-Analyse der Rotationslinien entnehmen, wenn Störungsrechnung 1. Ordnung zur Beschreibung der Aufspaltung ausreicht, was hier der Fall ist. Zur vollständigen Kenntnis des Tensors (χ) benötigt man noch die Außerdiagonalelemente.

Aus Symmetriegründen — ^{14}N befindet sich in einer Symmetrieebene — besitzt der Tensor für MSCN speziell die Form:

$$(\chi_{gg'}) = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & 0 \\ \chi_{ab} & \chi_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{cc} \end{pmatrix}$$

Es fällt also die Richtung einer Hauptachse des Quadrupoltensors mit der c -Achse des Trägheitstensors zusammen. Wäre χ_{ab} bekannt, so könnte man $(\chi_{gg'})$ auf Hauptachsen transformieren. Man hilft sich nun auf die gleiche Weise wie bei der Bestimmung des Dipolmoments (s.o.). Isotope Substitution (in der Symmetrieebene) dreht das Hauptachsensystem $a, b \rightarrow \bar{a}, \bar{b}$ und liefert neue Werte $\chi_{\bar{g}\bar{g}}$. Aus dem bekannten Drehwinkel und den beiden Sätzen von Diagonalelementen lassen sich dann die Hauptachsenrichtungen festlegen. Seien z, x die Hauptachsen des Quadrupolkopplungstensors, der in dieser speziellen Form mit χ_Q abgekürzt werden möge.

$$\chi_Q = \begin{pmatrix} \chi_{zz} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{yy} \end{pmatrix}$$

Bezeichnen a, b und \bar{a}, \bar{b} die Hauptträgheitsachsen zweier Molekülisotope, die um die (vorerst noch unbekannten Winkel α bzw. $\bar{\alpha} = \alpha + \varepsilon$ gegenüber dem Hauptachsensystem z, x des Kopplungstensors gedreht, also um den (bekannten) Winkel ε gegen-

¹⁷ H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **23a**, 540 [1968].

¹⁸ Programm H14, Autor: G. E. HERBERICH.

einander geneigt seien, so gelten die Transformationen:

$$\begin{aligned}(\chi_{gg}') &= T^{-1}(\alpha) (\chi_Q) T(\alpha), \\ (\chi_{\bar{g}\bar{g}}') &= T^{-1}(\alpha + \varepsilon) (\chi_Q) T(\alpha + \varepsilon)\end{aligned}$$

mit
$$T(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich mit bekannten χ_{gg} , $\chi_{\bar{g}\bar{g}}$ und ε die gesuchten Größen χ_{zz} , χ_{xx} sowie α und damit auch χ_{ab} berechnen. Für die weiteren Rechnungen wurden D3¹⁹ und D0 sowie MSCN als Bezugsmolekül ausgewählt. Mit $\varepsilon_{D3} = 3^\circ 15'$, $\varepsilon_{D0} = 1^\circ$ (Fehler auf $15'$ abgeschätzt, Werte aus der r_{01} -Struktur) ergaben sich

$$\alpha_{D3} = 21^\circ 50' \pm 1^\circ 50', \quad \alpha_{D0} = 22^\circ 5' \pm 5^\circ$$

Beide Werte stimmen recht gut überein. Der größere Fehler von α_{D0} ist auf den kleineren Winkel ε_{D0} zurückzuführen. Wie eine Fehlerbetrachtung zeigt, hängt nämlich die Genauigkeit von α stark von ε ab. Der Vergleich von D3 mit MSCN liefert die in Tab. 8 angegebenen Komponenten des Quadrupolkopplungstensors in Hauptachsenrichtung sowie das Außerdiagonalelement χ_{ab} von MSCN. Die z -Richtung des Kopplungstensors fällt mit der CN-Bindungsrichtung innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Nach Ausweis der r_{01} - und der r_s -Struktur bildet die CN-Bindungsrichtung mit der a -Hauptträgheitsachse einen Winkel von $20^\circ 34'$ bzw. $20^\circ 44'$.

Aus den χ_{xx} etc., die bis auf den Faktor eQ gleich den Feldgradienten $\partial^2 V / \partial x^2$ etc. sind, erhält man eine Aussage über die Ladungsverteilung in der Nähe des quadrupolbehafteten Kerns ^{14}N . Für eine um die CN-Bindungsrichtung (d. h. z -Achse) symmetrische Ladungsverteilung ist $\partial^2 V / \partial x^2 = \partial^2 V / \partial y^2$ und damit $\chi_{xx} = \chi_{yy}$. Als ein Maß für die Abweichung von der Rotationssymmetrie dient der Asymmetrieparameter $\eta = (\chi_{yy} - \chi_{xx}) / \chi_{zz}$. Für Me-

thylthiocyanat ergibt sich $\eta = 0.44$, ein Zeichen dafür, daß mit der Abknickung der CH_3 -Gruppe von der SCN-Geraden eine nicht unerhebliche Ladungsverschiebung in der Nähe des Stickstoffatoms verbunden ist.

Ähnlich wie in ²⁰ sei noch die Drehung des Quadrupoltensors bei Isotopierung durch Abb. 5 veranschaulicht. Die Tensorfläche von (χ) stellt, da eine der Komponenten stets negativ ist (hier χ_{zz}), ein Hyperboloid dar. Für $r(\chi)$ $r = 1$; $r = x, y, z$, erhält man ein einschaliges (gestrichelt), für $r(\chi)$ $r = -1$ ein zweischaliges Hyperboloid (durchgezogen). Verlegt man in Abb. 5 den Ursprung des Hauptträgheitsachsenkreuzes in den Stickstoffkern, so liefern die Achsenabschnitte der Hyperbel mit a und b ein Maß für die Komponenten χ_{aa} und χ_{bb} . Bei Drehung der a, b -Ebene um die $c = y$ -Achse (Isotopierung) ergeben sich offensichtlich neue Werte für die Quadrupolkopplungskonstanten.

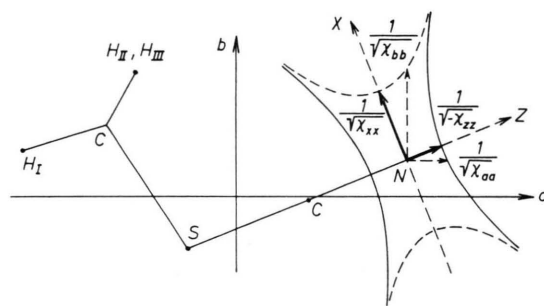


Abb. 5. Schnitt durch die Tensorfläche $r(\chi)$ $r = \pm 1$ des Quadrupolkopplungstensors (χ) am ^{14}N -Kern.

Wir danken Frau I. KRUTZIK für die Herstellung der isotopierten Substanzen CH_2DSCN , M13, C13 und Herrn H. HEIMBURGER für die freundliche Überlassung einiger Moleküldaten von CD_3SCN . Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfe. Die umfangreichen Rechnungen wurden an der Rechenanlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt.

¹⁹ Zur Berechnung der Kopplungskonstanten von D3 wurden die von H. HEIMBURGER gemessenen HFS-Aufspaltungen der Übergänge $1_{01}-0_{00}$, $2_{02}-1_{01}$, $2_{11}-1_{10}$, $3_{03}-2_{02}$, $3_{12}-2_{11}$, $3_{13}-2_{12}$, $3_{21}-2_{20}$, $3_{22}-2_{21}$, $4_{13}-4_{14}$ benutzt.

²⁰ H. D. RUDOLPH, Z. angew. Phys. **23**, 49 [1967].