

- ⁷ H. H. JAFFÉ u. Mitarbeiter, Theoret. Chim. Acta **1**, 209 [1963]; J. Amer. Chem. Soc. **85**, 148 [1963].
- ⁸ M. KAPLANSKY u. M. A. WHITEHEAD, Mol. Phys. **16**, 481 [1969].
- ⁹ B. HAAS u. W. ZEIL, unveröffentlicht.
- ¹⁰ W. ZEIL u. Mitarbeiter, unveröffentlicht.
- ¹¹ R. H. SCHWENDEMAN u. G. D. JACOBS, J. Chem. Phys. **36**, 1245 [1962].
- ¹² W. ZEIL u. H. MÜLLER, unveröffentlicht (Diplomarbeit H. MÜLLER, Universität Karlsruhe 1970).
- ¹³ W. ZEIL, Die Bestimmung des vollständigen Kernquadrupolkopplungs-Tensors in asymmetrischen Molekülen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie. In: „Selected Topics in Molecular Physics“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972, S. 103–113.
- ¹⁴ J. E. WOLLRAB, Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, New York–London 1967, Kap. 5.4.
- ¹⁵ G. FRITZ u. D. KUMMER, Z. Anorg. Allg. Chem. **380**, 105 [1961].
- ¹⁶ J. K. G. WATSON, J. Chem. Phys. **46**, 1935 [1967].
- ¹⁷ H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **21a**, 1720 [1966].
- ¹⁸ V. TYPKE, Z. Naturforsch. **26a**, 1775 [1971].

Zeeman-Effekt im Rotationsspektrum von Perdeuterodimethylsulfid

E. HAMER, D. H. SUTTER und H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1159–1164 [1972]; eingegangen am 28. April 1972)

Rotational Zeeman-Effect of Perdeuterodimethylsulfid

The rotational Zeeman effect of $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ and $(\text{CD}_3)_2\text{S}$ has been observed under high resolution. Earlier measurements of BENSON and FLYGARE² on $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ were supplemented by the recording of two additional transitions. A line shape analysis was used to evaluate the data which led to the determination of the diagonal elements of the g -tensor and of the susceptibility anisotropies [in 10^{-6} erg/(G² mole)]:

	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{CD}_3)_2\text{S}$
g_{aa}	$= -0.01921 \pm 0.00029$	-0.01544 ± 0.00024
g_{bb}	$= -0.00002 \pm 0.00014$	$+0.00049 \pm 0.00023$
g_{cc}	$= -0.00786 \pm 0.00017$	-0.00731 ± 0.00028
$2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$	$= -4.54 \pm 0.34$	-6.06 ± 0.25
$2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$	$= -2.52 \pm 0.29$	-2.96 ± 0.29

From the change of the g -values upon deuteration it was possible to determine the sign of the electric dipole moment (negative end at the sulfur atom).

Wir haben den Zeeman-Effekt im Rotationsspektrum von Perdeuterodimethylsulfid $(\text{CD}_3)_2\text{S}$, bei Feldstärken von 24 bis 33 kG im Torsions- und Schwingungsgrundzustand untersucht. Der experimentelle Aufbau¹ wurde bereits beschrieben. Die von BENSON und FLYGARE² durchgeführte Untersuchung des nichtdeutierten Moleküls, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, wurde durch zusätzliche Messungen und Auswertungen ergänzt.

Die Rotationsspektren von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und einer Reihe von Isotopen Formen sind bekannt. Eine r_s -Strukturbestimmung liegt vor^{3,4}. Das Rotationsspektrum von $(\text{CD}_3)_2\text{S}$ wurde kürzlich von RUDOLPH und Mitarbeitern⁵ bearbeitet. Aus der Analyse von 22 Linien mit $J \leq 5$ erhielten sie die in Tab. 1 angegebenen Rotationskonstanten. Dort sind auch die Rotationskonstanten von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ⁴ aufgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. E. HAMER, Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, Abt. Chem. Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

Tab. 1. Rotationskonstanten von Dimethylsulfid⁴ und Perdeuterodimethylsulfid⁵.

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{CD}_3)_2\text{S}$
$A = 17\,809,654$ MHz	$13\,590,340$ MHz
$B = 7\,621,110$	$5\,792,518$
$C = 5\,717,768$	$4\,525,390$

Die chemische Präparation wurde entsprechend BÖHME und KRAUSE⁶ durchgeführt.

In Tab. 2 sind die von Benson und Flygare gemessenen Zeeman-Aufspaltungen wiederholt, zusätzlich dazu die Aufspaltungen von zwei Linien, die von uns gemessen wurden. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel für ein nicht aufgelöstes Zeeman-Torsions-Multiplett von Dimethylsulfid.

Die Spektren beider Moleküle lassen sich nach dem Modell des starren Kreisels auswerten. Die Rotationsübergänge von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ sind zwar infolge der CH_3 -Torsion in engabständige Multipletts auf-



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.

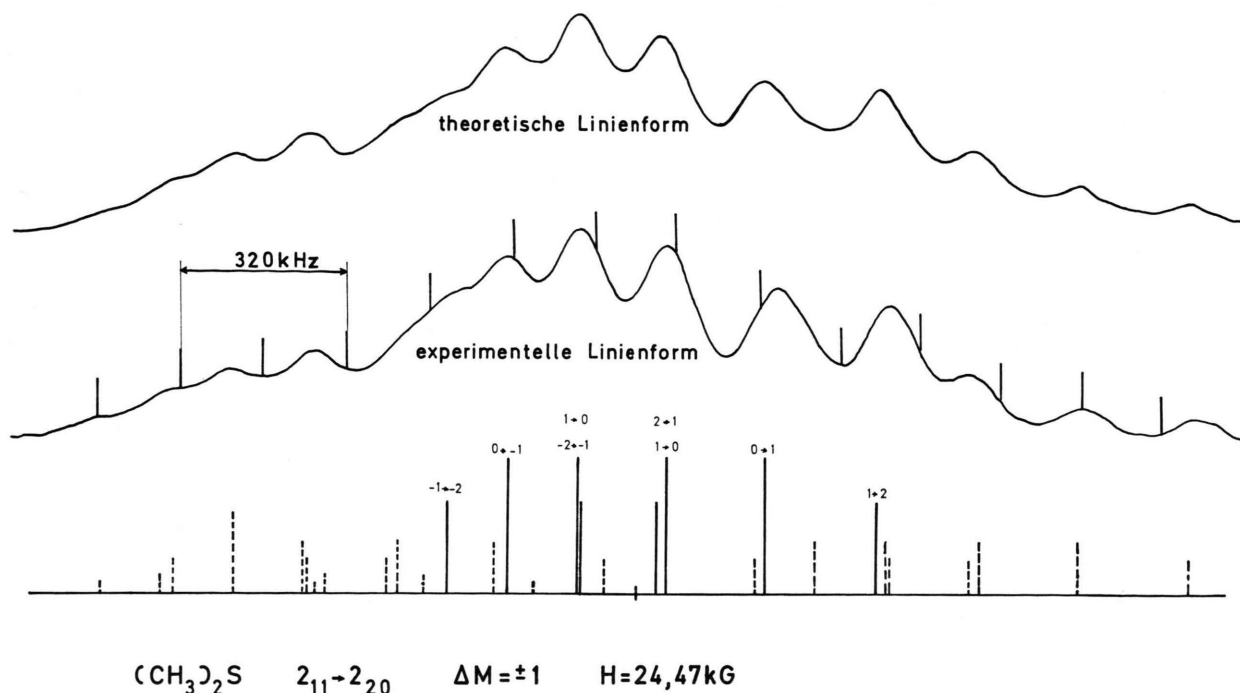


Abb. 1. Experimentelle und theoretische Linienform der im Magnetfeld aufgespaltenen $(2_{11} \rightarrow 2_{20})$ -Linie von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Bei der theoretischen Kurve ist ein Lorentz-Profil mit einer Halbwertsbreite von 70 kHz angenommen worden. Die Rotationslinie ist durch interne Rotation in ein Quartett aufgespalten⁴. Die Zeeman-Aufspaltungen der EE-Spezies sind durch ausgezogene Linien, die der anderen Spezies durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Es ist angenommen worden, daß jede Spezies gleiche Zeeman-Aufspaltung hat.

gespalten, im Rahmen der Meßgenauigkeit bestätigte sich aber die Annahme, daß jede Komponente des Multipletts die gleichen Zeeman-Aufspaltungen besitzt. Die Zeeman-Aufspaltungen jeder Komponente sind linear von den Diagonalelementen des gleichen molekularen g -Tensors und von den gleichen Suszeptibilitätsanisotropien abhängig.

Da die Linienmuster nicht vollkommen aufgelöst werden konnten, wurde die Berechnung der g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien iterativ durchgeführt. In einem ersten Schritt wurden die Zeeman-Verschiebungen direkt zu einer Grobbestimmung der g - und χ -Werte benutzt. Mit den so gewonnenen Werten wurden dann unter Berücksichtigung der experimentell gemessenen bzw. geschätzten Halbwertsbreiten jeweils Linienprofile berechnet. Wegen der partiellen Überlagerung benachbarter Lorentz-Profile verschieben sich dabei die Linienspitzen gegenüber ihren für unendlich schmale Linien berechneten Positionen. Entsprechende Verschiebungskorrekturen, $\Delta\nu_{\text{kor}}$, wurden dann an den experimentell gemessenen Satellitenfrequenzen angebracht. Mit den so korrigierten Satellitenfrequenzen wurden in einem neuen

Anpassungszyklus verbesserte g - und χ -Werte berechnet. Das Verfahren konvergiert ähnlich wie im Fall des Dimethylketens⁷ schnell. Die für $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ gewonnenen g -Werte und Suszeptibilitätsanisotropien weichen nur innerhalb des doppelten Standardfehlers von den von BENSON und FLYGARE² publizierten Werten ab. Wir halten sie aber für etwas genauer. Sie sind in Tab. 3 zusammen mit den Werten aus² wiedergegeben. Die Auswirkung der neuen Auswertung war bei der am Ende der Arbeit folgenden Berechnung des elektrischen Dipolmoments nicht zu vernachlässigen.

Das Vorzeichen der g -Faktoren von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ wurde in² aus dem Vergleich der molekularen Quadrupolmomente von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ bestimmt. Die Wahl des Vorzeichens beruht auf der Ähnlichkeit der Wertesätze für die Quadrupolmomente beider Moleküle. Wir übernehmen diese Wahl der Vorzeichen der g -Faktoren.

Tabelle 4 gibt das Zeeman-Spektrum von $(\text{CD}_3)_2\text{S}$. Die Auswertung ist im Vergleich zu der von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ erleichtert, weil es wegen der Deuterierung keine meßbare Aufspaltung durch die Torsion gibt. Das

Tab. 2 a. Zeeman-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ nach Messungen von BENSON und FLYGARE². $\Delta\nu_{\text{korr}}$ bedeutet Verschiebung einer Linie durch andere Nachbarlinien. $\Delta\nu_{\text{ber}}^{(1)}$ ist die berechnete Aufspaltung mit den von uns in Tab. 3 gegebenen g - und χ -Werten. $\Delta\nu_{\text{ber}}^{(2)}$ bedeutet die nach einer Linienformanalyse berechnete Aufspaltung.

Rotationsüber- übergang [MHz] Feldstärke [kG]	Magn. Quanten- zahlen	Rel. Int.	Zeeman-Aufspaltungen		$\Delta\nu_{\text{korr}}$	$\Delta\nu_{\text{ber}}^{(2)}$	$\Delta\nu_{\text{exp}} - \Delta\nu_{\text{ber}}^{(2)}$
			$\Delta\nu_{\text{exp}}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{ber}}^{(1)}$ [kHz]			
$0_{00}-1_{11}$							
23 527,522	0 — 1	1	— 222,	— 227,	0,	— 277,	5,
$H = 21,12$	0 — 1	1	205,	208,	0,	208,	— 3,
$H = 21,08$	0 — 0	1	13,	19,	0,	19,	— 6,
$1_{01}-1_{10}$							
12 091,960	0 — 1	1	— 140,	— 162,	25,	— 137,	— 3,
$H = 21,05$	1 — 0	1	— 113,	— 99,	— 5,	— 104,	— 9,
	— 1 — 0	1	55,	28,	27,	55,	0,
	0 — 1	1	126,	147,	— 10,	137,	— 11,
$H = 21,16$	— 1 — 1	1	— 52,	— 48,	— 6,	— 54,	2,
	1 — 1	1	162,	135,	0,	135,	27,
$1_{11}-2_{02}$							
16 246,298	1 — 0	1	—	— 180,	—	— 180,	—
$H = 21,10$	1 — 2	6 }	— 92,	— 97,	0,	— 97,	5,
	0 — 1	3 }		— 74,	— 10,	— 84,	— 8,
	— 1 — 2	6 }	62,	60,	7,	67,	— 5,
	0 — 1	3 }		65,	0,	65,	— 3,
	— 1 — 0	1	—	255,	—	255,	—
$H = 21,08$	1 — 1	3	— 145,	— 125,	— 5,	— 130,	— 15,
	0 — 0	4	5,	9,	4,	13,	— 8,
	— 1 — 1	3	158,	171,	0,	171,	— 13,
$2_{02}-2_{11}$							
14 237,897	0 — 1	3 }	— 93,	— 107,	14,	— 93,	0,
$H = 21,0$	1 — 0	3 }		— 97,	8,	— 89,	— 4,
	— 1 — 2	2 }		— 76,	— 20,	— 96,	3,
	2 — 1	2 }		— 45,	— 40,	— 85,	— 8,
	0 — 1	3 }		38,	12,	50,	11,
	— 1 — 0	3 }	61,	42,	7,	49,	12,
	1 — 2	2 }		75,	— 24,	51,	10,
	— 2 — 1	2 }		88,	— 39,	49,	12,
$H = 21,12$	— 1 — 1	1 }	— 14,	— 24,	11,	— 13,	— 1,
	1 — 1	1 }		— 17,	10,	— 7,	— 7,
	— 2 — 2	4 }	46,	— 35,	0,	35,	11,
	2 — 2	4 }		48,	0,	48,	— 2,
$3_{03}-3_{12}$							
17 875,297	1 — 0	6 }	— 90,	— 107,	14,	— 93,	3,
$H = 21,06$	2 — 1	5 }		— 106,	12,	— 94,	4,
	3 — 2	3 }		— 86,	0,	— 86,	— 4,
	0 — 1	6 }		— 90,	— 9,	— 99,	9,
	— 1 — 2	5 }		— 54,	— 48,	— 102,	12,
	— 2 — 3	3 }		0,	9,	9,	— 4,
	1 — 2	5 }		7,	8,	15,	— 10,
	2 — 3	3 }		14,	0,	14,	— 9,
	0 — 1	6 }	5,	19,	— 5,	14,	— 9,
	— 1 — 0	6 }		49,	— 37,	12,	— 7,
	— 2 — 1	5 }	—	98,	—	98,	—
	— 3 — 2	3 }	—	165,	—	165,	—
$H = 21,05$	1 — 1	1 }		— 51,	18,	— 33,	13,
	2 — 2	4 }		— 47,	17,	— 30,	10,
	3 — 3	9 }	— 20,	— 25,	0,	— 25,	5,
	— 1 — 1	1 }		— 4,	— 34,	— 38,	18,
	— 2 — 2	4 }	43,	47,	0,	47,	— 5,
	— 3 — 3	9 }	— 128,	117,	0,	117,	11,

Tab. 2 b. Zeeman-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ der Linien $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ und $2_{11} \rightarrow 2_{20}$ nach eigenen Messungen. Die Bedeutung der aufgeführten Größen ist analog zu denen in Tabelle 2 a.

Rotations- übergang [MHz] Feldstärke [kG]	Magn. Quanten-	Rel. Int.	Zeeman-Aufspaltungen				
			$\Delta\nu_{\text{exp}}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{ber}}^{(1)}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{kor}}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{ber}}^{(2)}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{exp}} - \Delta\nu_{\text{ber}}^{(2)}$
$1_{01} - 2_{12}$ 34 963,060	— 1 — 2	6	— 221,	— 240,	0,	— 240,	19,
	0 — 1	3	—	— 158,	—	— 158,	—
$H = 22,06$	1 — 0	1	—	— 7,	—	— 7,	—
	— 1 — 0	1	—	126,	—	126,	—
	0 — 1	3	—	126,	—	126,	—
	1 — 2	6	174,	195,	0,	195,	— 21,
$H = 25,10$	— 1 — 1	3 }	— 15,	— 36,	21,	— 15,	0,
	0 — 0	4 }	—	5,	— 13,	— 8,	— 7,
	1 — 1	3 }	—	137,	—	137,	—
$2_{11} - 2_{20}$ 30 807,344 $H = 24,47$	— 1 — 2	2	—	— 381,	—	— 381,	—
	0 — 1	3	— 258,	— 257,	0,	— 257,	— 1,
	— 2 — 1	2 }	— 118,	— 124,	0,	— 124,	6,
	1 — 0	3 }	—	— 113,	0,	— 113,	— 5,
	2 — 1	2 }	58,	50,	0,	50,	8,
	— 1 — 0	3 }	—	56,	0,	56,	2,
	0 — 1	3	277,	255,	0,	255,	22,
	1 — 2	2	—	475,	—	475,	—

Tab. 3. Diagonalelemente des g -Tensors und die magnetischen Suszeptibilitätsanisotropien in $10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ Mol}$ von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ mit einfachen Standardfehlern.

Nach BENSON/FLYGARE ²	Nach unseren Messungen
$g_{aa} = -0,0193 \pm 0,0007$	$g_{aa} = -0,01921 \pm 0,00029$
$g_{bb} = +0,0000 \pm 0,0003$	$g_{bb} = -0,00002 \pm 0,00014$
$g_{cc} = -0,0083 \pm 0,0003$	$g_{cc} = -0,00786 \pm 0,00017$
$2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$ $= -4,2 \pm 0,5$	$2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$ $= -4,54 \pm 0,34$
$2\chi_{bb} - \chi_{aa} - \chi_{cc}$ $= -2,8 \pm 0,5$	$2\chi_{bb} - \chi_{aa} - \chi_{cc}$ $= -2,52 \pm 0,29$

Zeeman-Spektrum von $(\text{CD}_3)_2\text{S}$ zeigt also bei ungefähr gleicher Aufspaltung mehr aufgelöste Linien. Aus diesem Grunde ist auch eine Linienformanalyse analog der Auswertung von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ nicht notwendig. Eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien, die in Tab. 5 aufgeführt sind. Aus diesen Werten und den Trägheitsmomenten folgen die Diagonalelemente des elektrischen Quadrupoltensors⁸. Mit der Kenntnis der molekularen Struktur in der Form gewisser Struktursummen und mit der über die Hauptachsen gemittelten Suszeptibilität⁹

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc}) = -44,9 \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ Mol}$$

ergeben sich ferner die Diagonalelemente des paramagnetischen, diamagnetischen und allgemeinen magnetischen Suszeptibilitätstensors und schließlich auch die Quadrate der elektronischen Ladungsverteilung.

Im Prinzip ist es möglich, aus den g -Faktoren der beiden Isotope von Dimethylsulfid das elektrische Dipolmoment nach der Formel¹⁰⁻¹²

$$\frac{g_{aa}^D - g_{aa}^H}{A^D - A^H} = -\frac{8\pi M_P}{\hbar |e|} (\Delta b \mu_b + \Delta c \mu_c) \quad (1)$$

(und zyklisch)

zu bestimmen. Die durch D bzw. H gekennzeichneten Größen beziehen sich auf $(\text{CD}_3)_2\text{S}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Δa , Δb und Δc bedeuten die Verschiebung des Schwerpunktes auf Grund der Deuterierung bezogen auf das Hauptachsensystem von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Wenn die b -Achse vom S-Atom in Richtung der Methylgruppen ihre positive Richtung hat, lauten die Verschiebungen:

bungen: $\Delta a = 0 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0,071_6 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0 \text{ \AA}$. Aus (1) folgt mit

$$g_{aa}^D \text{ und } g_{aa}^H: \mu_b = (1,0 \pm 0,8) \text{ D,}$$

mit

$$g_{cc}^D \text{ und } g_{cc}^H: \mu_b = (4,0 \pm 2,4) \text{ D.}$$

Die Fehler ergeben sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den doppelten Standardfehlern der

Tab. 4. Beobachtetes Zeeman-Spektrum von (CD₃)₂S. Der durch (*) gekennzeichnete Satellit ist nicht vollständig aufgelöst und wurde deswegen nicht zur Anpassung verwendet.

Rotations- Übergang Feldstärke [kG]	Rotations- frequenz [MHz]	Magn. Quantenzahlen	Rel. Int.	Zeeman-Aufspaltungen $\Delta\nu_{\text{exp}}$ [kHz]		$\Delta\nu_{\text{ber}}$	gewichtetes Mittel von $\Delta\nu_{\text{ber}}$	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ — $\Delta\nu_{\text{ber}}$	
$0_{00}-1_{11}$ $H = 25,60$	18, 115,891	$0 \rightarrow -1$ $0 \rightarrow 1$	1 1	— 241, 198,	— 238, 206,			— 3, — 8,	
$H = 33,25$	9 065,059	$0 \rightarrow 0$	1	38,	55,			— 17,	
$1_{01}-1_{10}$ $H = 25,81$		$0 \rightarrow -1$ $1 \rightarrow 0$ $-1 \rightarrow 0$ $0 \rightarrow 1$	1 1 1 1	$\left. \begin{array}{l} -161, \\ -5, \\ 106, \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} -164, \\ -134, \\ 0, \\ 130, \end{array} \right\}$	— 149,		— 12, — 5, — 24,	
$H = 27,73$		$-1 \rightarrow -1$ $1 \rightarrow 1$	1 1	— 4, 173,	11, 183,			— 15, — 10,	
$1_{11}-2_{02}$ $H = 26,15$		$1 \rightarrow 0$ $1 \rightarrow 2$ $0 \rightarrow -1$	1 6 3	$\left. \begin{array}{l} - \\ -88, \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} -149, \\ -117, \\ -80, \end{array} \right\}$	— 98,		— 10,	
		$1 \rightarrow -2$ $0 \rightarrow 1$ $-1 \rightarrow 0$	6 3 1	$\left. \begin{array}{l} 57, \\ - \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 39, \\ 69, \\ 303, \end{array} \right\}$	54,		3, —	
$H = 26,18$	23 535,247	$1 \rightarrow 1$ $0 \rightarrow 0$ $-1 \rightarrow -1$	3 4 3	— 103, 24, 186,	— 107, 23, 198,			4, 1, — 12,	
$2_{11}-2_{20}$ $H = 26,10$		$-1 \rightarrow -2$ $0 \rightarrow -1$ $1 \rightarrow 0$ $-2 \rightarrow -1$ $-1 \rightarrow 0$ $2 \rightarrow 1$ $0 \rightarrow 1$ $1 \rightarrow 2$	2 3 3 2 3 2 3 2	$\left. \begin{array}{l} -281, * \\ -130, \\ 26, \\ 203, \\ 429, \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} -302, \\ 222, \\ -135, \\ -113, \\ 25, \\ 31, \\ 217, \\ 441, \end{array} \right\}$	— 254, — 124, 28,		— — 6, — 2, — 14, — 12,	
$H = 30,86$		$-2 \rightarrow -2$ $-1 \rightarrow -1$ $1 \rightarrow 1$ $2 \rightarrow 2$	4 1 1 4	— 327, — 228, 166, 405,	— 315, — 202, 157, 404,			— 12, — 26, 9, 1,	
$2_{12}-2_{21}$ $H = 32,83$		$-1 \rightarrow -1$ $-2 \rightarrow -2$ $1 \rightarrow 1$ $2 \rightarrow 2$	1 4 1 4	— 204, + 9, 402,	— 199, — 9, 5, 397,	— 2,		— 5, 11, 5,	
$2_{02}-2_{11}$ $H = 25,65$		10 474,534	$1 \rightarrow 1$ $-1 \rightarrow -1$ $2 \rightarrow 2$ $-2 \rightarrow -2$	1 1 4 4	$\left. \begin{array}{l} -17, \\ 69, \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} -46, \\ -36, \\ 72, \\ 92, \end{array} \right\}$	— 41, 82,		+ 24, — 13,
$3_{12}-3_{21}$ $H = 32,62$		22 286,712	$-3 \rightarrow -3$ $-2 \rightarrow -2$ $-1 \rightarrow -1$ $1 \rightarrow 1$ $2 \rightarrow 2$ $3 \rightarrow 3$	9 4 1 1 4 9	— 281, — 228, — 108, 91, 212, 319,	— 290, — 202, — 109, 93, 202, 316,			9, — 26, 1, — 2, 10, 3,

Tab. 5. $(\text{CD}_3)_2\text{S}$: Diagonalelemente des g -Tensors, Suszeptibilitätsanisotropien, Diagonalelemente des molekularen elektrischen Quadrupoltensors in 10^{-26} esu $\cdot\text{cm}^2$, Struktursummen in \AA^2 , mittlere Suszeptibilität. Diagonalelemente des paramagnetischen, diamagnetischen und allgemeinen magnetischen Suszeptibilitätstensors (alle Suszeptibilitäten in 10^{-6} erg/G $^2\cdot\text{Mol}$). Als Fehler sind die einfachen Standardfehler zugrunde gelegt.

g_{aa}	$= -0,01544 \pm 0,00024$
g_{bb}	$= +0,00049 \pm 0,00023$
g_{cc}	$= -0,00731 \pm 0,00028$
$2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$	$= -6,06 \pm 0,25$
$2\chi_{bb} - \chi_{aa} - \chi_{cc}$	$= -2,96 \pm 0,29$
Q_{aa}	$= 4,3 \pm 0,3$
Q_{bb}	$= -1,8 \pm 0,4$
Q_{cc}	$= -2,5 \pm 0,5$
$\sum Z_n a_n^2$	$= 40,1 \pm 0,2$
$\sum Z_n b_n^2$	$= 15,4 \pm 0,1$
$\sum Z_n c_n^2$	$= 3,17 \pm 0,05$
$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc}) = -44,9 \pm 1,0^9$	
χ_{aa}	$= -46,9 \pm 1,1$
χ_{bb}	$= -45,9 \pm 1,1$
χ_{cc}	$= -41,9 \pm 1,2$
χ_{aa}^D	$= 81,2 \pm 0,7$
χ_{bb}^D	$= 183,4 \pm 1,2$
χ_{cc}^D	$= 238,9 \pm 1,2$
χ_{aa}^d	$= -128,1 \pm 1,8$
χ_{bb}^d	$= -229,3 \pm 2,2$
χ_{cc}^d	$= -280,8 \pm 2,4$
$\langle a^2 \rangle$	$= 45,0 \pm 0,8$
$\langle b^2 \rangle$	$= 21,2 \pm 0,8$
$\langle c^2 \rangle$	$= 9,0 \pm 0,8$

eingehenden Größen: Der zweite Wert ist ungenauer, da die g_{cc} -Werte einen ungefähr doppelt so großen relativen Fehler haben wie die g_{aa} -Werte. Das mit den reziproken Fehlerquadraten gewichtete Mittel beträgt $\mu_b = (1,3 \pm 0,8) \text{ D}$.

Der durch Stark-Effektmessungen bestimmte Wert des Dipolmoments lautet: $|\mu_b| = (1,50 \pm 0,01) \text{ D}^3$.

Hiermit dürfte experimentell sichergestellt sein, daß das negative Ende des Dipolmoments beim Schwefel liegt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. D. RUDOLPH für die Rotationskonstanten des $(\text{CD}_3)_2\text{S}$, Frä. LINDA CHARPENTIER, M.Sc., für die Präparation der Substanz, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Sachmittel. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Kiel ausgeführt.

- ¹ D. H. SUTTER, Z. Naturforsch. **26 a**, 1644 [1971].
- ² R. C. BENSON u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **52**, 5291 [1970].
- ³ L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961].
- ⁴ H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17 a**, 712 [1962].
- ⁵ H. D. RUDOLPH, private Mitteilung 1971.
- ⁶ H. BÖHME u. W. KRAUSE, Chem. Ber. **82**, 429 [1949].
- ⁷ D. SUTTER, L. CHARPENTIER u. H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **27 a**, 597 [1972].
- ⁸ W. HÜTTNER, M. K. LO u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **48**, 1206 [1968].
- ⁹ Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1968, 48-th edition, p. E 114 (χ wurde in flüssigem Zustand bestimmt).
- ¹⁰ J. H. VAN VLECK, The Theory of Electrical and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, Oxford 1932, p. 276.
- ¹¹ C. H. TOWNES, G. C. DOUSMANIS, L. R. WHITE u. R. F. SCHWARTZ, Faraday Soc. Disc. **19**, 56 [1955].
- ¹² M. K. LO, V. W. WEISS u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **45**, 2447 [1966].