

Eine Analyse der Methyltorsionsfeinstruktur von Rotationsspektren in angeregten Zuständen der S-S-Torsion beim Trideutero-methyl-methyldisulfid

M. Kuhler *, L. Charpentier, D. Sutter und H. Dreizler

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1335–1344 [1974]; eingegangen am 28. März 1974)

*An Analysis of Methyltorsion Finestructure in Rotational Spectra of Excited States
of S-S-Torsion of Trideutero-methyl-methyldisulfide*

The microwave spectrum of CH_3SSCD_3 was investigated in the range of 5–40 GHz. Rotational spectra in different states of the S-S-torsion were assigned. The methyl torsion fine structure of these spectra was measured and compared with calculations based on a Hamiltonian formulated for a model with two internal degrees of freedom, the methyl and S-S-torsion.

Einleitung

Bei früheren Untersuchungen des Mikrowellenspektrums des Dimethyldisulfids, CH_3SSCH_3 , wurde festgestellt¹, daß die Feinstruktur der Methyltorsion in angeregten Zuständen der S-S-Torsion sich von der des Grundzustandes unterscheidet. Diese Beobachtung gab den Anstoß, den Effekt auch bei anderen Molekülen zu suchen². Es stellte sich heraus, daß sich beim Methylthiocyanat, CH_3SCN ^{3–5}, und Äthylcyanid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ^{6,7}, die Feinstruktur der Methyltorsion in angeregten Schwingungszuständen von der des Grundzustandes unterscheidet.

Da diese Moleküle eine Symmetrieebene besitzen und die angeregten Schwingungszustände zu total-symmetrischen Schwingungen gehören, war die theoretische Behandlung^{3,6} einfacher als im Falle des CH_3SSCH_3 . Der Effekt konnte im wesentlichen auf eine Wechselwirkung der angeregten Zustände der Methyltorsion und der betreffenden Schwingung zurückgeführt werden^{5,7}.

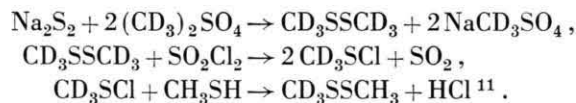
Eine Analyse der Spektren des CH_3SSCH_3 wurde nicht versucht, da infolge der beiden äquivalenten Methylgruppen in der Analyse mindestens drei Freiheitsgrade der Rotation, zwei der CH_3 -Torsion und einer der S-S-Torsion zu berücksichtigen sind. Jeder zusätzliche Freiheitsgrad erhöht den Rechenaufwand erheblich. Deshalb wurde eine Methylgruppe deutert, wodurch das Rotationsspektrum zu dem eines Ein-Kreiselmoleküls (*one-top-molecule*) wird und der Freiheitsgrad der CD_3 -Torsion entfallen kann⁹.

Das Rotationsspektrum des CH_3SSCD_3 zeigte auch wie erwartet die für Ein-Kreiselmoleküle typische Dublettstruktur (Abb. 1) anstelle der Triplets und Quartets der Zwei-Kreiselmoleküle. Das Spektrum zeigte außer den Linien des CH_3SSCD_3 auch Linien des CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 , da sich die Herstellung und Lagerung der isotopenreinen Substanz als unmöglich erwies. Gemildert wurden die Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Spektren dadurch, daß die Rotationsspektren von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 bekannt waren^{9,10}.

Experimentelles

Für die Synthese des CD_3SSCH_3 wurden verschiedene Präparationen erprobt. Die erste Methode bestand im Mischen von äquimolekularen Mengen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 bei Zimmertemperatur. Nach einer Woche war im Gemisch CH_3SSCD_3 im Mikrowellenspektrum feststellbar.

Da es bei der Analyse des Mikrowellenspektrums von großem Vorteil gewesen wäre, CH_3SSCD_3 isotonenrein zu haben, wurde folgende unsymmetrische Synthese erprobt:



Die Synthese von Dimethyldisulfid aus Natriumsulfid und Dimethylsulfat ist bekannt¹². Bei unseren Präparationen wurden die Einsätze verringert und an Stelle von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und H_2O die perdeutierten Substanzen verwendet.

* Aus der Dissertation M. Kuhler, Kiel 1973. Neue Anschrift: Dr. M. Kuhler, D-3180 Wolfsburg, Stralsunder Ring 5.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Dreizler, Institut für Physikalische Chemie, Abt. Chemische Physik der Universität Kiel, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60.



Tab. 1. Gemessene Rotationslinien von CH_3SSCD_3 im Torsions-Vibrationszustand $v_a v_q = 00$. Linien, deren Torsionsfeinstruktur nicht aufgelöst werden konnte, sind unter „A-Species“ aufgeführt. * bezeichnet Linien, die für die Bestimmung der Rotationskonstanten herangezogen wurden. Die Genauigkeit der experimentellen Frequenzen ist durch die Linienbreiten bedingt. Sie liegt bei ± 15 kHz.

J_{K-K+}	J'_{Kl-Kl+}	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A—E MHz	J_{K-K+}	J'_{Kl-Kl+}	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A—E MHz
1 1 1	0 0 0	9.748134 *			14 2 12	14 1 13	15.224784	15.224336	0.448
2 1 2	1 0 1	14.474440 *			14 3 11	14 2 12	19.593900		
2 1 1	2 0 2	5.264640 *			14 4 11	14 3 12	34.344621	34.343793	0.828
2 2 0	2 1 1	14.371099	14.372298	—1.199	15 1 14	15 0 15	25.426990	25.426203	0.787
3 0 3	2 1 2	10.286284 *			15 2 13	15 1 14	16.615860	16.615275	0.585
3 1 3	2 0 2	19.086720			15 3 12	15 2 13	19.093608		
3 2 2	2 1 1	29.244401 *	29.243777	0.624	15 4 12	15 3 13	34.471186	34.470488	0.698
3 1 2	3 0 3	5.644224 *			16 2 14	16 1 15	18.289496	18.288831	0.665
3 3 1	3 2 2	24.527975	24.522325	5.650	17 2 15	17 1 16	20.231247	20.230445	0.802
4 1 4	3 0 3	23.595840 *			18 2 16	18 1 17	22.413802	22.412825	0.977
4 1 3	4 0 4	6.178544 *			19 2 17	19 1 18	24.798934	24.797915	1.019
4 3 2	4 2 3	24.550888	24.545545	5.343					
5 0 5	4 1 4	20.800214 *							
5 1 5	4 0 4	28.019061							
5 1 4	5 0 5	6.890019 *							
5 2 4	5 1 5	16.502160 *							
5 2 3	5 1 4	13.283370							
5 3 3	5 2 4	24.596587							
6 1 6	5 0 5	32.379168							
6 1 5	5 2 4	17.398320							
6 1 5	6 0 6	7.802490	7.802320	0.170					
6 2 4	6 1 5	12.897833							
6 2 5	6 1 6	17.229515	17.229182	0.333					
6 3 4	6 2 5	24.675577							
7 0 7	6 1 6	31.384704							
7 1 6	7 0 7	8.937780	8.937545	0.235					
7 2 5	7 1 6	12.572883							
7 2 6	7 1 7	18.082928	18.082556	0.372					
7 3 5	7 2 6	24.799237							
8 0 8	7 1 7	36.633855							
8 1 7	8 0 8	10.311110	10.310785	0.325					
8 2 6	8 1 7	12.353670							
8 2 7	8 1 8	19.062960	19.062554	0.406					
8 3 6	8 2 7	24.979719	24.978971	0.748					
8 4 5	8 3 6	34.259640							
9 1 8	9 0 9	11.926826	11.926488	0.338					
9 2 7	9 1 8	12.282080							
9 2 8	9 1 9	20.168634	20.168203	0.431					
9 3 7	9 2 8	25.229312	25.228740	0.572					
9 4 6	9 3 7	34.240020							
10 1 9	10 0 10	13.775925	13.775452	0.473					
10 2 8	10 1 9	12.394620							
10 2 9	10 1 10	21.397520	21.396988	0.532					
10 3 8	10 2 9	25.559967	25.559460	0.507					
10 4 7	10 3 8	34.224072							
11 1 10	11 0 11	15.835908	15.835381	0.527					
11 2 9	11 1 10	12.721808	12.721632	0.176					
11 2 10	11 1 11	22.745573	22.744959	0.614					
11 3 8	11 2 9	21.626248							
11 4 8	11 3 9	34.217880							
12 1 11	12 0 12	18.073075	18.072478	0.597					
12 2 10	12 1 11	13.289460	13.289187	0.273					
12 3 11	12 1 12	24.207075	24.206375	0.700					
12 3 9	12 2 10	20.913780							
12 4 9	12 3 10	34.229436							
13 1 12	13 0 13	20.446333	20.445651	0.682					
13 2 11	13 1 12	14.118630	14.118278	0.352					
13 2 12	13 1 13	25.774845	25.774048	0.797					
13 3 10	13 2 11	20.218470							
13 4 10	13 3 11	34.267984	34.266886	1.098					
14 1 13	14 0 14	22.911672	22.910976	0.696					

Tab. 2. Gemessene Rotationslinien von CH_3SSCD_3 im Torsionsvibrationszustand $v_a v_q = 01$. Sonst wie Tabelle 1.

J_{K-K+}	J'_{Kl-Kl+}	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A—E MHz
1 1 1	0 0 0	9.759180 *		
2 1 2	1 0 1	14.482875 *		
2 1 1	2 0 2	5.274120 *		
2 2 0	2 1 1	14.422950 *		
3 1 3	2 0 2	19.094540 *		
3 1 2	3 0 3	5.646960 *		
3 3 1	3 2 2	24.605100 *		
4 1 4	3 0 3	23.604336 *		
4 1 3	4 0 4	6.171456 *		
5 0 5	4 1 4	20.743280 *		
5 1 5	4 0 4	28.028970 *		
5 1 4	5 0 5	6.869070 *		
5 2 3	5 1 4	13.346902 *		
5 3 3	5 2 4	24.671213 *	24.670850	0.363
6 1 6	5 0 5	32.390536		
6 1 5	6 0 6	7.763040		
6 2 5	6 1 6	17.233799		
6 2 4	6 1 5	12.961846		
6 3 4	6 2 5	24.747428		
7 0 7	6 1 6	31.314896		
7 1 6	7 0 7	8.875100		
7 2 5	7 1 6	12.633599		
7 3 5	7 2 6	24.866875		
8 2 6	8 1 7	12.406216		
8 3 6	8 2 7	25.041306		
8 4 5	8 3 6	34.369332	34.367856	1.476
9 1 8	9 0 9	11.804320		
9 2 7	9 1 8	12.320823		
9 3 7	9 2 8	25.282625		
9 4 6	9 3 7	34.349514	34.351192	—1.678
10 2 8	10 1 9	12.413379		
10 4 7	10 3 8	34.332871		
11 1 10	11 0 11	15.644229		
11 2 9	11 1 10	12.714284		
11 3 8	11 2 9	21.772620		
11 4 8	11 3 9	34.325358	34.325880	—0.522
12 1 11	12 0 12	17.847717		
12 2 11	12 1 12	24.094713		
12 3 9	12 2 10	21.065976		
12 4 9	12 3 10	34.334203		
13 1 12	13 0 13	20.190165	20.189955	0.210

Fortsetzung von Tab. 2

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A—E MHz
13 2 11	13 1 12	14.039025		
13 2 12	13 1 13	25.641373	25.641022	0.351
13 3 10	13 2 11	20.370380		
13 4 10	13 3 11	34.368468	34.368169	0.299
14 1 13	14 0 14	22.628760	22.628530	0.230
14 3 11	14 2 12	19.737200		
15 1 14	15 0 15	25.121992	25.121672	0.320
15 3 12	15 2 13	19.219104		
17 2 15	17 1 16	19.945914	19.945689	0.225
18 2 16	18 1 17	22.074380	22.074081	0.299
19 2 17	19 1 18	24.409475	24.409125	0.350

Tab. 3. Gemessene Linien von CH_3SSCD_3 im Torsions-Vibrationszustand $v_a v_q = 02$. Sonst wie Tabelle 1.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A—E MHz
3 1 3	2 0 2	19.100040*		
4 1 3	4 0 4	6.164400*		
5 0 5	4 1 4	20.693857*		
5 1 5	4 0 4	28.036069		
5 1 4	5 0 5	6.850365*		
6 1 6	5 0 5	32.398935		
6 1 5	6 0 6	7.728560	7.728160	0.400
6 2 4	6 1 5	13.015480		
6 2 5	6 1 6	17.235661	17.235110	0.551
7 0 7	6 1 6	31.253600		
7 1 6	7 0 7	8.820700	8.820200	0.500
7 2 5	7 1 6	12.684624		
7 2 6	7 1 7	18.062199	18.061629	0.570
8 0 8	7 1 7	36.496550		
8 2 6	8 1 7	12.450552		
8 2 7	8 1 8	19.011534	19.010846	0.688
8 3 6	8 2 7	25.091382		
9 1 8	9 0 9	11.698560		
9 2 8	9 1 9	20.082834		
9 3 7	9 2 8	25.325798		
10 1 9	10 0 10	13.483668		
11 1 10	11 0 11	15.478352		
11 2 9	11 1 10	12.708448	12.708096	0.352
11 2 10	11 1 11	22.581449		
11 3 8	11 2 9	21.895519		
12 2 10	12 1 11	13.215810	13.215330	0.480
12 3 9	12 2 10	21.194698		
13 2 11	13 1 12	13.972177	13.971480	0.697
13 3 10	13 2 11	20.499526		
14 2 12	14 1 13	14.994176	14.993264	0.912
14 3 11	14 2 12	19.860050		
15 2 13	15 1 14	16.291185	16.290033	1.152
15 3 12	15 2 13	19.327720		
16 2 14	16 1 15	17.863934	17.862509	1.425
17 2 15	17 1 16	19.701820	19.700170	1.650
18 2 16	18 1 17	21.782802	21.780866	1.936

Tab. 4. Gemessene Linien von CH_3SSCD_3 in einem nicht identifizierten Schwingungszustand. Sonst wie Tabelle 1.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A—E MHz
1 1 1	0 0 0	9.767400*		
2 1 2	1 0 1	14.487825*		
3 1 2	3 0 3	5.668230*		
4 1 3	4 0 4	6.201520*		
5 0 5	4 1 4	20.745350*		
5 1 4	5 0 5	6.911320*		
6 1 5	6 0 6	7.821375		
6 2 5	6 1 6	17.301400		
6 2 4	6 1 5	12.971640		
7 1 6	7 0 7	8.953656		
7 2 6	7 1 7	18.153550		
7 2 5	7 1 6	12.644246		
8 1 7	8 0 8	10.323447		
8 2 6	8 1 7	12.421465		
9 1 8	9 0 9	11.935440		
9 2 8	9 1 9	20.236470		
9 2 7	9 1 8	12.345031		
10 1 9	10 0 10	13.780784		
10 2 8	10 1 9	12.451490		
11 2 9	11 1 10	12.771320		
11 3 8	11 2 9	21.763328		
12 2 10	12 1 11	13.330480		
12 3 9	12 2 10	21.049806		
13 2 11	13 1 12	14.150250		
13 3 10	13 2 11	20.351526		
14 2 12	14 1 13	15.246000		
14 3 11	14 2 12	19.721420		
15 2 13	15 1 14	16.626300		
15 3 12	15 2 13	19.213245		

Tab. 5. Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 in vier Torsions-Schwingungszuständen berechnet nach dem Modell des starren asymmetrischen Kreisel mit Hilfe von Linien, die in den Tab. 1—4 mit * gekennzeichnet sind. Fehler sind Standardfehler.

$v_a v_q$	A MHz	B MHz	C MHz	κ
00	7385.03 ± 0.03	2597.35 ± 0.01	2363.10 ± 0.01	— 0.90671
01	7397.18 ± 0.04	2592.28 ± 0.03	2361.84 ± 0.02	— 0.90847
02	7407.26 ± 0.07	2587.79 ± 0.02	2360.66 ± 0.02	— 0.90999
?	7407.22 ± 0.03	2594.17 ± 0.01	2360.21 ± 0.01	— 0.90729

Tab. 6. Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungsparameter von CH_3SSCD_3 in vier Torsions-Schwingungszuständen nach dem Modell des zentrifugalverzerrten Kreisel¹⁸ mit den Linien der Tabellen 1–4. Fehler sind Standardfehler.

$v_a v_q$	A MHz	B MHz	C MHz	$d_J \cdot 10^2$ MHz
00	7385.070 ± 0.004	2597.454 ± 0.003	2363.105 ± 0.003	− 1.674 ± 0.04
01	7397.367 ± 0.012	2592.371 ± 0.011	2361.842 ± 0.011	− 1.671 ± 0.03
02	7407.236 ± 0.020	2587.912 ± 0.010	2360.676 ± 0.010	− 1.716 ± 0.03
?	7407.128 ± 0.030	2594.271 ± 0.025	2360.222 ± 0.024	− 1.646 ± 0.06
	$d_{JK} \cdot 10$ MHz	$d_K \cdot 10$ MHz	$d_{wJ} \cdot 10^3$ MHz	$d_{wK} \cdot 10$ MHz
00	− 5.232 ± 0.02	− 9.279 ± 0.03	7.405 ± 0.01	1.940 ± 0.01
01	− 5.282 ± 0.12	− 9.446 ± 0.25	7.393 ± 0.03	1.967 ± 0.05
02	− 5.154 ± 0.22	− 9.237 ± 0.44	7.608 ± 0.12	1.918 ± 0.01
?	− 5.028 ± 0.25	− 9.026 ± 0.50	7.262 ± 0.14	1.861 ± 0.10

Tab. 7. r_0 -Struktur von Dimethylsulfid bestimmt aus den Rotationskonstanten von CH_3SSCH_3 ¹⁰, CD_3SSCD_3 ¹⁰ und CH_3SSCD_3 unter der Annahme von C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung (Umrechnungsfaktor 505 531 MHz · AMU · Å²). δ = Diederwinkel. Sie unterscheidet sich nur geringfügig von der in ¹⁰ gegebenen Struktur. Die Fehler sind Standardfehler und berücksichtigen nicht die methodischen Fehler der r_0 -Methode.

S–S	2.039 Å ± 0.0004	↗ SSC	102.74° ± 0.01°
S–C	1.811 Å ± 0.0003	↗ SCH	108.96° ± 0.06°
C–H	1.097 Å ± 0.001	↗ δ_0	84.65° ± 0.06°

Methyl- d_3 -sulfenylchlorid wurde aus CD_3SSCD_3 entsprechend obiger Reaktionsgleichung¹³ hergestellt.

Im letzten Präparationsschritt wurden 0,5 ml CD_3SCl und 0,5 ml über Na_2SO_4 getrocknetes CH_3SH in einer Vakuumapparatur in ein mit flüssi-

ger Luft gekühltes Reaktionsgefäß eindestilliert. Unter einem Puffervolumen von 1 l wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Aufsteigendes HCl und das Verschwinden der rotorangenen Farbe von CD_3SCl begleiteten die Reaktion. HCl wurde unter Vakuum abgepumpt. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde durch mehrmalige Vakuumdestillation gereinigt. Eine gaschromatische Analyse zeigte ca. 3% niedriger siedende Verunreinigungen, die aber durch mehrmaliges kurzes Abpumpen bei -10°C unter leichtem Substanzverlust entfernt werden konnten. Das Mikrowellenspektrum zeigte allerdings wieder eine nachträgliche Umlagerung von CH_3SSCD_3 , die offenbar nicht zu verhindern ist, wenn die Substanz Zimmertemperatur erreicht. Das Mikrowellenspektrum wurde im Bereich von 5–40 GHz untersucht¹⁴. Dabei wurde ein Mikrowellenspektrometer mit 100 kHz und 33 kHz Starkeffektmodulation mit phasenstabilisierten BWOs verwendet^{15, 16}. Die Temperatur der Absorptionszelle war -65 bis -75°C .

Mit der r_0 -Struktur, bekannt aus den Untersuchungen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰, war es möglich, das Rotationsspektrum im Grundzustand des CH_3SSCD_3 genügend genau zu berechnen, so daß eine Zuordnung möglich war. Tabelle 1 gibt eine Liste von Linien. Die Zuordnung der Rotationslinien in angeregten Zuständen der S-S-Torsion war wegen des Linienreichtums der Spektren und der geringeren Intensität der Linien schwieriger. Tabellen 2 und 3 geben die Linienlisten. Die Zuordnung der S-S-Torsion geschah durch vergleichende Intensitätsmessungen. Beim CH_3SSCH_3 liegt die S-S-Torsion bei 106 cm^{-1} im Gaszustand bzw. bei 117 cm^{-1} im flüssigen Zustand¹⁷. Sie ist die niedrigste Schwingungsfrequenz. Tabelle 4 gibt die Rotationslinien des weiteren noch nicht zugeordneten Schwingungszustandes.

Analyse der Rotationsspektren

Die Rotationskonstanten der vier Spektren, berechnet nach dem Modell des starren asymmetrischen Kreisel, sind in Tab. 5 aufgeführt. Die zur Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate ver-

Tab. 8. Aus dem Vergleich mit den Messungen (Tab. 9–11) bestimmte Potentialparameter des Hamilton-Operators (3).

$V_3 = 15\,400\text{ GHz} \triangleq 1469\text{ cal/mol} \triangleq 513.7\text{ cm}^{-1}$	$V'_{3c} = -1185\text{ GHz/rad} \triangleq -113\text{ cal/mol rad}$
$s = 42.6$	$\triangleq -39.5\text{ cm}^{-1}/\text{rad}$
$\omega = 3325\text{ GHz} \triangleq 317.1\text{ cal/mol} \triangleq 110.9\text{ cm}^{-1}$	$V_6 = 0 \quad V'_{3s} = 0 \quad V''_{3c} = 0$
$k_{2q} = 216\,871\text{ GHz rad}^{-2} \triangleq 20\,683.1\text{ cal/mol rad}^{-2}$	Der Vergleich der Spektren ist in den Tab. 9–11 gegeben.
$\triangleq 7233.98\text{ cm}^{-1}\text{ rad}^{-2}$	

Tab. 9. Vergleich der gemessenen Linien des Zustandes $v_a v_q = 00$ (M) mit den nach dem Hamilton-Operator (3) berechneten Frequenzen und Aufspaltungen (R). Es sind nur solche Linien berücksichtigt, deren Dublettstruktur aufgelöst werden konnte. Es wurden die Koeffizienten aus Tab. 9 und 12 benutzt.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	Aufspaltung A—E MHz	J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	Aufspaltung A—E MHz
2 2 0	2 1 1	14.564722	14.566084	—1.363 R	12 2 10	12 1 11	13.684837	13.684597	0.240 R
		14.371099	14.372298	—1.199 M			13.289460	13.289187	0.273 M
		—0.193623	—0.193786	0.164 M-R			—0.395377	—0.395410	0.033 M-R
3 2 2	2 1 1	29.536776	29.536402	0.374 R	13 2 11	13 1 12	14.621162	14.620815	0.347 R
		29.244401	29.243777	0.624 M			14.118630	14.118278	0.352 M
		—0.292375	—0.292625	0.250 M-R			—0.502532	—0.502537	0.005 M-R
3 3 1	3 2 2	24.884842	24.879301	5.541 R	13 4 10	13 3 11	34.780720	34.780022	0.698 R
		24.527975	24.522325	5.650 M			34.267984	34.266886	1.098 M
		—0.356867	—0.356976	0.109 M-R			—0.512736	—0.513135	0.400 M-R
4 3 2	4 2 3	24.909986	24.904818	5.168 R	14 2 12	14 1 13	15.865219	15.864769	0.450 R
		24.550888	24.545545	5.343 M			15.224784	15.224336	0.448 M
		—0.359097	—0.359272	0.175 M-R			—0.640435	—0.640433	—0.002 M-R
6 1 5	6 0 6	8.064817	8.064618	0.199 R	14 4 11	14 3 12	34.875565	34.875114	0.450 R
		7.802490	7.802320	0.170 M			34.344621	34.343793	0.828 M
		—0.262327	—0.262298	—0.029 M-R			—0.530943	—0.531322	0.378 M-R
6 2 5	6 1 6	17.594297	17.594076	0.221 R	Tab. 10. Vergleich analog Tab. 9 für den Zustand $v_a v_q = 01$.				
		17.229515	17.229182	0.333 M					
		—0.364782	—0.364894	0.112 M-R	J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	Aufspaltung A—E MHz
7 1 6	7 0 7	9.278479	9.278214	0.265 R	5 3 3	5 2 4	25.016250	25.016017	0.233 R
		8.937780	8.937545	0.235 M			24.671213	24.670850	0.363 M
		—0.340699	—0.340669	—0.030 M-R			—0.345037	—0.345167	0.130 M-R
7 2 6	7 1 7	18.500105	18.499836	0.269 R	7 4 4	7 3 5	34.846903	34.848587	—1.684 R
		18.082928	18.082556	0.372 M			34.388484	34.390068	—1.584 M
		—0.417177	—0.417280	0.103 M-R			—0.458419	—0.458519	0.100 M-R
8 1 7	8 0 8	10.746817	10.746498	0.319 R	9 4 6	9 3 7	34.807560	34.809124	—1.564 R
		10.311110	10.310785	0.325 M			34.349514	34.351192	—1.678 M
		—0.435707	—0.435713	0.006 M-R			—0.458046	—0.457932	—0.114 M-R
8 2 7	8 1 8	19.539133	19.538782	0.351 R	11 4 8	11 3 9	34.791138	34.791599	—0.462 R
		19.062960	19.062554	0.406 M			34.325358	34.325880	—0.522 M
		—0.476173	—0.476228	0.055 M-R			—0.465780	—0.465719	—0.061 M-R
8 3 6	8 2 7	25.384121	25.383331	0.790 R	wendeten Linien sind in den Tab. 1—4 mit * gekennzeichnet.				
		24.979719	24.978971	0.748 M					
		—0.404402	—0.404360	—0.042 M-R	Bei der Zuordnung der Spektren erwies es sich als sehr nützlich, die Spektren nach dem Modell des zentrifugalverzernten Kreises ¹⁸ zu analysieren, da so eine präzise Vorausberechnung unbekannter Linien möglich war, obwohl teilweise eine hohe Korrelation, besonders zwischen d_{JK} und d_{VK} besteht. Die Parameter sind zusammen mit den Rotationskonstanten in Tab. 6 wiedergegeben.				
9 1 8	9 0 9	12.471220	12.470848	0.372 R					
		11.926826	11.926488	0.338 M	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		—0.544394	—0.544360	—0.034 M-R					
9 2 8	9 1 9	20.712711	20.712223	0.488 R	Die Parameter sind zusammen mit den Rotationskonstanten in Tab. 6 wiedergegeben.				
		20.168634	20.168203	0.431 M					
		—0.544077	—0.544020	—0.057 M-R	Bei der Zuordnung der Spektren erwies es sich als sehr nützlich, die Spektren nach dem Modell des zentrifugalverzernten Kreises ¹⁸ zu analysieren, da so eine präzise Vorausberechnung unbekannter Linien möglich war, obwohl teilweise eine hohe Korrelation, besonders zwischen d_{JK} und d_{VK} besteht. Die Parameter sind zusammen mit den Rotationskonstanten in Tab. 6 wiedergegeben.				
9 3 7	9 2 8	25.654554	25.654329	0.225 R					
		25.229312	25.228740	0.572 M	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		—0.425242	—0.425589	0.347 M-R					
10 1 9	10 0 10	14.439831	14.439419	0.412 R	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		13.775925	13.775452	0.473 M					
		—0.663906	—0.663967	0.061 M-R	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
10 2 9	10 1 10	22.011860	22.011318	0.542 R					
		21.397520	21.396988	0.532 M	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		—0.614340	—0.614330	—0.010 M-R					
10 3 8	10 2 9	26.020004	26.019657	0.347 R	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		25.559967	25.559460	0.507 M					
		—0.460037	—0.460197	0.160 M-R	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
11 1 10	11 0 11	16.623882	16.623577	0.305 R					
		15.835908	15.835381	0.527 M	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		—0.787974	—0.788196	0.222 M-R					
11 2 10	11 1 11	23.441010	23.440208	0.801 R	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		22.745573	22.744959	0.614 M					
		—0.695436	—0.695249	—0.187 M-R	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
11 2 9	11 1 10	13.024654	13.024479	0.175 R					
		12.721808	12.721632	0.176 M	Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁰ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetrieachse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.				
		—0.302846	—0.302847	0.000 M-R					

In den Tab. 9–11 ist die Feinstruktur der Linien, hervorgerufen durch die CH_3 -Torsion, angegeben. Sie wird mit theoretischen Ergebnissen verglichen, die im folgenden besprochen werden.

Theoretische Betrachtungen

Die Formulierung des Hamilton-Operators für das vorliegende Problem stützt sich weitgehend auf die Formulierungen in ⁶, nur daß die dort möglichen Vereinfachungen infolge von Symmetrie beim CH_3SSCD_3 nicht eingeführt werden können.

Ausgehend von II(17) ⁶ erhält man im „Eckart“-System den verallgemeinerten Trägheitstensor I mit $H_g(q) = 0$. Durch eine nachfolgende Inversion erhält man den in die Hamilton-Funktion eingehenden inversen verallgemeinerten Trägheitstensor I^{-1} . Er ist von der allgemeinen Form:

$$I^{-1} = \begin{pmatrix} 2C & 2D_{xy} & 2D_{xz} & -2Q_x & 2R_x \\ 2D_{xy} & 2B & 2D_{yz} & -2Q_y & 2R_y \\ 2D_{xz} & 2D_{yz} & 2A & -2Q_z & 2R_z \\ -2Q_x & -2Q_y & -2Q_z & 2F & -2L \\ 2R_x & 2R_y & 2R_z & -2L & M \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Er unterscheidet sich von II(30) in der letzten Zeile und Spalte, ist aber gleich $I(24)$. Die Elemente von (1) wurden numerisch als Funktionen von $q =$

$\delta - \delta_0$ berechnet. δ_0 ist der in Tab. 7 angegebene Dieder-Winkel. Die übrigen in Tab. 7 angegebenen Strukturdaten wurden für diese Rechnung unverändert gelassen.

Der allgemeine Potentialansatz II(39) wird hier auf folgende Form reduziert:

$$V(\alpha, q) = \left(\frac{V_3}{2} + V_{3c}' q + V_{3c}'' q^2 \right) (1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\alpha) + V_{3s}' q \sin 3\alpha + \frac{1}{2} k_{2q} q^2, \quad k_{2q} = \omega^2/M. \quad (2)$$

Mit der Repräsentation I^l ($z = a, x = c, y = b$), einer Potenzreihenentwicklung der Koeffizienten von (1) nach q und dem Potentialanteil (2) erhält man unter Beachtung des Formalismus von Podolski ¹⁹ den Hamilton-Operator.

Führt man (1) auf die Form von II(30) zurück, so geht der kinetische Anteil von (3) in den von II(41) über.

Numerische Behandlung

Die Werte der Koeffizienten von (3), außer denen der Potentialanteile, wurden numerisch aus der

$$H = \left(\frac{1}{2} (B^0 + C^0) + \frac{1}{2} (B' + C') q + \frac{1}{2} (B'' + C'') q^2 \right) P^2 \quad (3a)$$

$$+ [(A^0 - \frac{1}{2} (B^0 + C^0)) + (A' - \frac{1}{2} (B' + C')) q + (A'' - \frac{1}{2} (B'' + C'')) q^2] P_a^2 \quad (3b)$$

$$+ \left(\frac{1}{2} (B^0 - C^0) + \frac{1}{2} (B' - C') q + \frac{1}{2} (B'' - C'') q^2 \right) (P_b^2 - P_c^2) \quad (3c)$$

$$+ \sum_{\substack{g \neq g' \\ a, b, c}} (D_{gg'}^0 + D_{gg'}' q + D_{gg'}'' q^2) (P_g P_{g'} + P_{g'} P_g) \quad (3d)$$

$$- 2 \sum_{g=a, b, c} (Q_g^0 + Q_g' q + Q_g'' q^2) p_a P_g \quad (3e)$$

$$+ \sum_{g=a, b, c} (2 R_g p_q + R_g' (q p_q + p_q q) + R_g'' (q^2 p_q + p_q q^2)) P_g \quad (3f)$$

$$+ (F^0 + F' q + F'' q^2) p_a^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\alpha) \quad (3g)$$

$$+ \frac{M^0}{2} p_q^2 + \frac{1}{2} k_{2q} q^2 \quad (3h)$$

$$+ \frac{1}{2} (M' (q p_q^2 + p_q^2 q) + M'' (q^2 p_q^2 + p_q^2 q^2)) \quad (3i)$$

$$+ W' q + W'' q^2 \quad (3j)$$

$$- 2 L^0 p_a p_q - L' p_a (q p_q + p_q q) - L'' p_a (q^2 p_q + p_q q^2) \quad (3k)$$

$$+ V_{3c}' q (1 - \cos 3\alpha) + V_{3c}'' q^2 (1 - \cos 3\alpha) \quad (3l)$$

$$+ V_{3s}' q \sin 3\alpha \quad \text{mit } P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2,$$

Übrige Beziehungen siehe ⁶.

Tab. 11. Vergleich analog Tab. 9 für den Zustand $v_a v_q = 02$.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	Aufspaltung A-E MHz
6 1 5	6 0 6	8.121242	8.120978	0.263 R
		7.728560	7.728160	0.400 M
		-0.392682	-0.392818	0.137 M-R
6 2 5	6 1 6	17.685234	17.684661	0.573 R
		17.235661	17.235110	0.551 M
		-0.449573	-0.449551	-0.022 M-R
7 1 6	7 0 7	9.346825	9.346359	0.465 R
		8.820700	8.820200	0.500 M
		-0.526125	-0.526159	0.035 M-R
7 2 6	7 1 7	18.602715	18.602291	0.423 R
		18.062199	18.061629	0.570 M
		-0.540515	-0.540662	0.147 M-R
8 2 7	8 1 8	19.650164	19.649593	0.570 R
		19.011534	19.010846	0.688 M
		-0.638630	-0.638747	0.118 M-R
10 2 9	10 1 10	22.140442	22.139179	1.263 R
		21.273326	21.272336	0.990 M
		-0.867116	-0.866843	-0.273 M-R
11 2 9	11 1 10	13.096283	13.096008	0.275 R
		12.708448	12.708096	0.352 M
		-0.387835	-0.387912	0.077 M-R
12 2 11	12 1 12	25.132801	25.131325	1.476 R
		24.000395	23.999133	1.262 M
		-1.132406	-1.132192	-0.214 M-R
13 2 11	13 1 12	14.717945	14.717178	0.767 R
		13.972177	13.971480	0.697 M
		-0.745768	-0.745698	-0.070 M-R
14 2 12	14 1 13	16.005035	16.004128	0.908 R
		14.994176	14.993264	0.912 M
		-1.010859	-1.010864	0.004 M-R

Struktur, der gewählten einfachen Schwingungsform und den Atommassen bestimmt. Sie sind in Tab. 12 angegeben.

Die Diagonalisierung der Energiematrix zu (3) erfolgte schrittweise. Zunächst wurde die Matrix des Torsions-Vibrationsanteils ($3g-3l$) in der Basis der Torsionseigenfunktionen $U_{v_a\sigma}(\alpha)$ des Teiloperators von (3):

$$H_T = F^0 p_a^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) \quad (4)$$

und Vibrationseigenfunktionen $H_{v_q}(q)$ des Teiloperators von (3)

$$H_v = \frac{1}{2} M^0 p_q^2 + \frac{1}{2} k_{2q} q^2 \quad (5)$$

aufgestellt und diagonalisiert. Die $U_{v_a\sigma}(\alpha)$ selbst wurden mit Hilfe des Operators (4) aus der Basis $U_m = e^{im\alpha}/\sqrt{2\pi}$ gewonnen.

Produkte der Eigenfunktionen $\Phi_{v_a\sigma v_q}(\alpha, q)$ von ($3g-3l$) mit den Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels $\psi_{JKM}(\varphi, \vartheta, \chi)$ bilden eine geeignete Basis, um die Matrix des gesamten Operators (3) zu gewinnen, die parametrisch von den Potentialkoeffizienten abhängt. Da Linien mit hoher Drehimpulsquantenzahl J ausgewertet werden mußten und außerdem die Matrix komplex ist, schien eine numerische Diagonalisation bei der zur Verfügung stehenden Rechenanlage nicht ratsam. Es wurde deshalb auf die Matrix eine auf eine $v_a v_q$ -Submatrix vom Rang $2J+1$ zielende Van Vleck-Transformation 2. Ordnung²¹ angewendet. Danach wurde die transformierte $v_a v_q$ -Submatrix numerisch diagonalisiert.

Tab. 12. Koeffizienten des Hamilton-Operators (3) berechnet mit der r_0 -Struktur aus Tab. 7, den Atommassen nach Townes²⁰ (¹⁶O-Massenskala), dem im Text beschriebenen Schwingungsmoder der S-S-Torsion. Umrechnungsfaktor 505 531 MHz · Å². Die Rotationskonstanten A^0 , B^0 , C^0 unterscheiden sich nach Definition von den in Tab. 5 gegebenen.

$A^0 = 7,462137$ GHz	$A' = 2,110786$ GHz/rad	$A'' = 1,154258$ GHz/rad ²
$B^0 = 2,619919$ GHz	$B' = -0,761922$ GHz/rad	$B'' = 0,188012$ GHz/rad ²
$C^0 = 2,373814$ GHz	$C' = -0,010844$ GHz/rad	$C'' = 0,021936$ GHz/rad ²
$F^0 = 160,551217$ GHz	$F' = 0,651226$ GHz/rad	$F'' = 2,230110$ GHz/rad ²
$M^0 = 50,977671$ GHz · rad ²	$M' = -2,290603$ GHz · rad	$M'' = 2,786053$ GHz
$D_{ab}^0 = -0,041672$ GHz	$D_{ab}' = -0,045631$ GHz/rad	$D_{ab}'' = 0,064852$ GHz/rad ²
$D_{ca}^0 = 0,028645$ GHz	$D_{ca}' = 0,632487$ GHz/rad	$D_{ca}'' = 0,254418$ GHz/rad ²
$D_{bc}^0 = -0,015453$ GHz	$D_{bc}' = 0,030985$ GHz/rad	$D_{bc}'' = 0,015502$ GHz/rad ²
$Q_a^0 = -3,521663$ GHz	$Q_a' = -3,415626$ GHz/rad	$Q_a'' = -1,172761$ GHz/rad ²
$Q_b^0 = 1,899796$ GHz	$Q_b' = -1,502868$ GHz/rad	$Q_b'' = 0,119976$ GHz/rad ²
$Q_c^0 = -1,305907$ GHz	$Q_c' = -0,848690$ GHz/rad	$Q_c'' = -0,064216$ GHz/rad ²
$L^0 = -6,272058$ GHz	$L' = 2,014535$ GHz/rad	$L'' = -0,504629$ GHz/rad ²
$R_a^0 = 0,137577$ GHz	$R_a' = 0,088688$ GHz/rad	$R_a'' = 0,011760$ GHz/rad ²
$R_b^0 = -0,074217$ GHz	$R_b' = 0,082850$ GHz/rad	$R_b'' = -0,028818$ GHz/rad ²
$R_c^0 = 0,051016$ GHz	$R_c' = 0,016562$ GHz/rad	$R_c'' = -0,004810$ GHz/rad ²
	$W' = -1,239287$ GHz/rad	$W'' = 2,584444$ GHz/rad ²

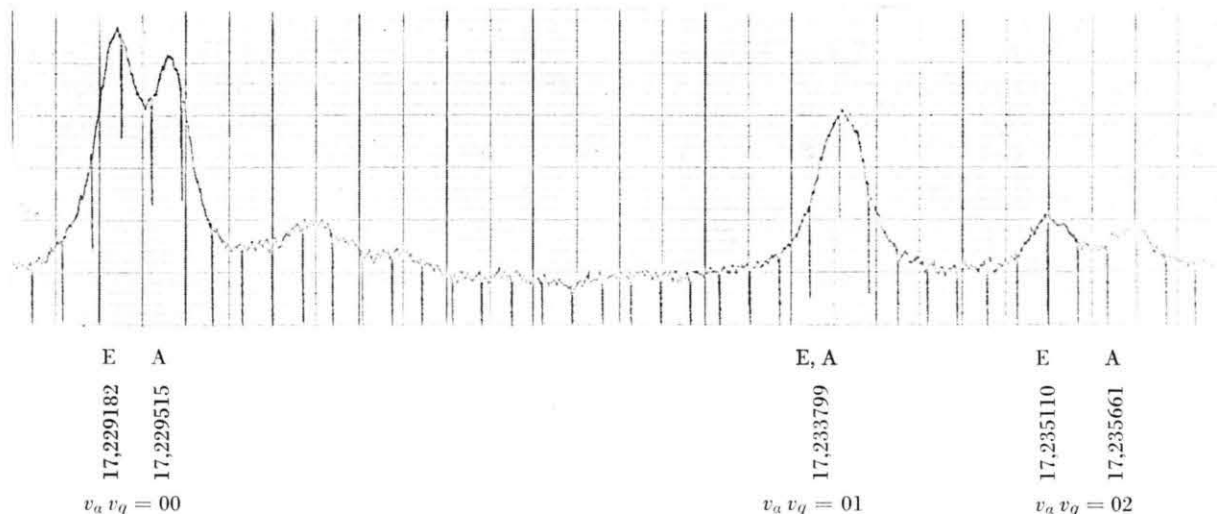


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Mikrowellenspektrum von CH_3SSCD_3 . Rotationsübergang $6_{25}-6_{16}$ in drei Torsions-Schwingungszuständen. Frequenzen in GHz. Markenabstand 190 kHz.

Es wurde empirisch ermittelt, welcher Rang der Matrizen bei diesem schrittweisen Vorgehen ausreichend ist.

Korrelation zu V_3 (Abb. 2), die erwartet wurde. Bei Hinzunahme der beiden Spektren zu $v_a v_q = 01$ und 02 ergab sich das Optimum der Anpassung bei $V_6 = 0$ (Abbildung 3).

Vergleich mit den Spektren

Nach der Vorgabe der Koeffizienten des kinetischen Anteils von (3) verbleiben die Potentialkoeffizienten V_3 , V_6 , $k_{2q} = \omega^2/M^0$, V_{3c}' , V_{3c}'' und V_{3s}' als Bestimmungsstücke, die durch Vergleich mit den Spektren in den Zuständen $v_a v_q = 00, 01, 02$ ermittelt werden mußten. Nach der früheren Analyse der Torsionsfeinstruktur⁸ und den IR-Spektren¹⁷ wurden Richtwerte für $V_3 = 15\,300$ GHz und $\omega = 3300$ GHz angesetzt. Allein durch Hinzunahme von $V_{3c}' = -1080$ GHz/rad und $V_{3c}'' = V_{3s}' = V_6 = 0$ erreichte man eine ausreichende Wiedergabe des Ganges der Dublettaufspaltungen. Durch nachfolgende Variation von V_{3s}' konnte die Wiedergabe nicht verbessert werden. Ein Versuch, mit dem Satz: $V_3 = 15\,300$ GHz, $\omega = 3300$ GHz, $V_{3s}' \neq 0$, $V_{3c}' = V_{3c}'' = V_6 = 0$ eine ähnlich gute Wiedergabe der Spektren zu erreichen, schlug fehl. Deshalb wurde für die weiteren Rechnungen $V_{3s}' = 0$ gesetzt. Ähnlich wurde mit dem Parameter V_{3c}'' verfahren. Hier zeigte sich allerdings eine Korrelation von V_{3c}'' zu V_{3c}' . Da offensichtlich die experimentelle Information nicht ausreichte, wurde V_{3c}'' zu Null festgelegt. Eine Variation von V_6 erbrachte bei einer Anpassung ausschließlich an die Linien des Grundzustands eine

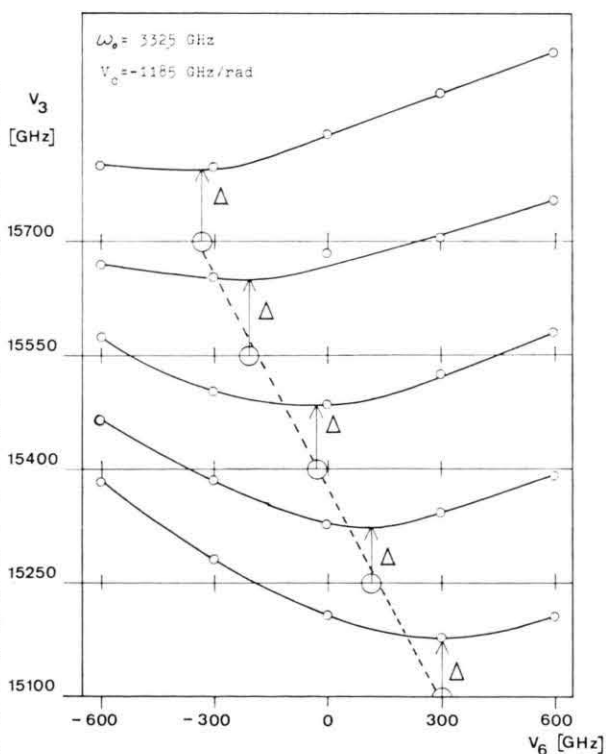


Abb. 2. Korrelation von V_3 und V_6 im Grundzustand: Mittlere quadratische Abweichung Δ der berechneten von den gemessenen Aufspaltungen.

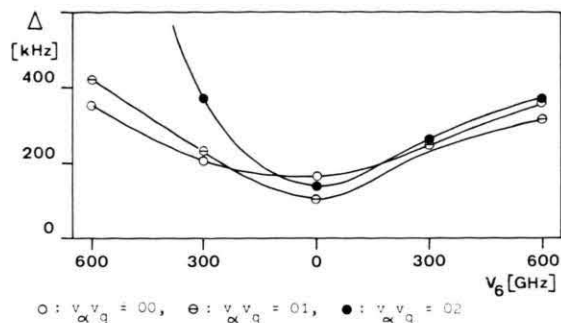


Abb. 3. Mittlere quadratische Abweichungen der berechneten von den gemessenen Aufspaltungen als Funktion von V_6 für: $V_3 = 15400$ GHz, $\omega = 3325$ GHz, $V_{3c'} = -1185$ GHz/rad.

Endgültig wurde ein zur Wiedergabe der bisherigen Messungen optimaler Satz ermittelt, der in Tab. 9 gegeben ist.

Es soll betont werden, daß infolge beschränkter Rechenkapazität auf Anpassungen nach der Methode der kleinsten Quadrate verzichtet wurde. Die Ergebnisse für die Potentialparameter stellen möglicherweise nur einen möglichen Wertesatz dar, wenn er auch durch die frühere Bestimmung⁸ des Hinderungspotentials $V_3 = 1497$ cal/mol beim CH_3SSCH_3 und die Messungen der S-S-Torsionsfrequenz von 106 cm^{-1} beim $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ gestützt wird (Abbildung 4).

Ferner möchten wir feststellen, daß versucht wurde, die Aufspaltungen optimal wiederzugeben. Für die absoluten Linienfrequenzen ergaben sich erhebliche Abweichungen. Wie durch willkürliche Variation der in Tab. 8 angegebenen Koeffizienten festgestellt wurde, haben z. B. L^0 , L' , L'' einen merklichen Einfluß auf die Linienfrequenzen und Aufspaltungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der mit (3) gegebene Hamilton-Operator wesentliche Grundzüge des Spektrums interpretiert, aber in der hier durchgeführten Analyse einige Diskrepanzen zwischen den gemessenen und berechneten Spektren

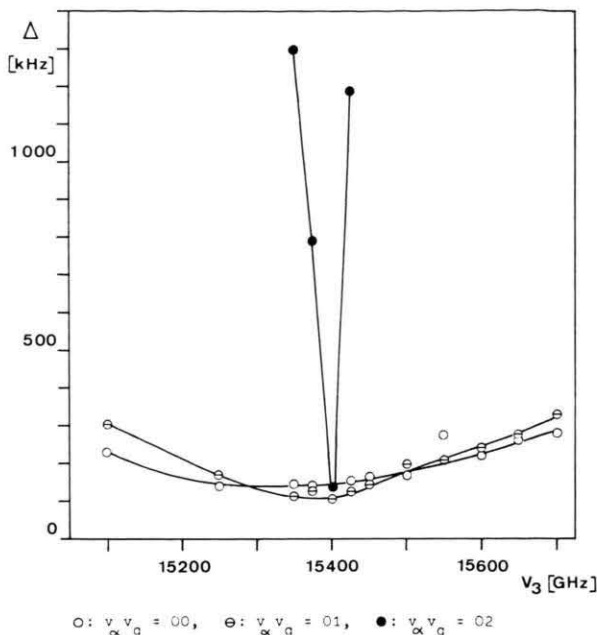


Abb. 4. Anpassung von V_3 an die gemessenen Aufspaltungen für: $\omega = 3325$ GHz, $V_{3c'} = -1185$ GHz/rad.

bestehen bleiben. Es bleibt offen, ob die Schwingungsform, für die eine einfache Form angenommen wurde, hier von entscheidendem Einfluß ist, oder ob sich eine Modifikation des Operators als notwendig erweisen wird. Ein Vergleich mit den Untersuchungen beim CH_3SCN und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ zeigt, daß die hier mitgeteilten Spektren ungenauer interpretiert werden.

Den Herren Dr. H. Mäder und Dr. U. Andresen danken wir für viele Diskussionen und Hinweise, Herrn Dr. V. Typke, Ulm, für die Überlassung eines Programms, Herrn Prof. Dr. B. Bak, Kopenhagen, und Herrn Prof. Dr. A. Guarnieri für Hinweise zur Präparation der Substanz, und Frau Ch. Martens für die Hilfe bei der Anfertigung des Manuskripts. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Personal- und Sachmittel. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Kiel ausgeführt.

¹ D. Sutter, Dissertation, Freiburg 1966.

² H. Dreizler, Z. Naturforsch. **21 a**, 2101 [1966].

³ H. Dreizler, Z. Naturforsch. **23 a**, 1077 [1968]; beim Bezug auf Formeln mit I bezeichnet.

⁴ H. Dreizler u. A. M. Mirri, Z. Naturforsch. **23 a**, 1313 [1968].

⁵ U. Andresen u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **29 a**, 797 [1974].

⁶ H. Mäder, U. Andresen u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **28 a**, 1163 [1973] beim Bezug auf Formeln mit II bezeichnet.

⁷ H. Mäder, H. Heise u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **29 a**, 164 [1974].

⁸ Zum Beispiel H. Dreizler, Fortschritte der Chem. Forschung **10**, 59 [1968].

⁹ D. Sutter, H. Dreizler u. H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **22 a**, 188 [1967].

¹⁰ D. Sutter, H. Dreizler u. H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **20 a**, 1676 [1965].

¹¹ Vorschlag von Prof. Dr. A. Guarnieri.

¹² P. C. Rây u. S. C. Sen Gupta, Z. Anorg. Ch. **187**, 33 [1930].

- ¹³ A. Guarnieri, L. Charpentier u. B. Kück, Z. Naturforsch. **28 a**, 1721 [1973].
- ¹⁴ M. Kuhler, Dissertation, Kiel 1973.
- ¹⁵ H. D. Rudolph, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].
- ¹⁶ U. Andresen u. H. Dreizler, Z. Angew. Phys. **30**, 207 [1970].
- ¹⁷ S. G. Frankiss, J. Mol. Structure **3**, 89 [1969].
- ¹⁸ J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **46**, 1935 [1966].
- ¹⁹ B. Podolsky, Phys. Rev. **32**, 812 [1928].
- ²⁰ C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co, New York 1955, p. 643.
- ²¹ E. C. Kemble, The Fundamental Principles of Quantum Mechanics Dover Publications Inc., New York 1958, p. 394.