

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 Finestucture in Rotational Spectra of Excited States of S-S-Torsion of Trideutero-methyl-methyldisulfide

The microwave spectrum of $\text{CH}_3\text{SS CD}_3$ 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 Äthylecyanid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ^{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 totalsymmetrischen 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 deuteriert, wodurch das Rotationsspektrum zu dem eines Ein-Kreiselmoleküls (*one-top-molecule*) wird und der Freiheitsgrad der CD_3 -Torsion entfallen kann⁹.

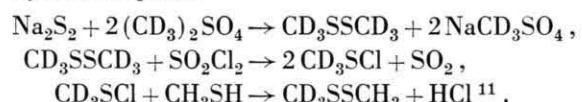
* Aus der Dissertation M. Kuhler, Kiel 1973. Neue Anschrift: Dr. M. Kuhler, D-3180 Wolfsburg, Stralsunder Ring 5.

Das Rotationsspektrum des CH_3SSCD_3 zeigte auch wie erwartet die für Ein-Kreiselmoleküle typische Dublettstruktur (Abb. 1) anstelle der Triplets und Quartetts 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 isotopenrein 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 perdeuterierten Substanzen verwendet.

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



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.

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+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A-E MHz	J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A-E MHz
1	1	1	0	0	0	9.748134*			
2	1	2	1	0	1	14.474440*			
2	1	1	2	0	2	5.264640*			
2	2	0	2	1	1	14.371099	14.372298	-1.199	
3	0	3	2	1	2	10.286284*			
3	1	3	2	0	2	19.086720			
3	2	2	2	1	1	29.244401*	29.243777	0.624	
3	1	2	3	0	3	5.644224*			
3	3	1	3	2	2	24.527975	24.522325	5.650	
4	1	4	3	0	3	23.595840*			
4	1	3	4	0	4	6.178544*			
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	2	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	

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	A-E MHz
14	2	12	14	1 13
14	3	11	14	2 12
14	4	11	14	3 12
15	1	14	15	0 15
15	2	13	15	1 14
15	3	12	15	2 13
15	4	12	15	3 13
16	2	14	16	1 15
17	2	15	17	1 16
18	2	16	18	1 17
19	2	17	19	1 18

Tab. 2. Gemessene Rotationslinien von CH_3SSCD_3 im Torsionsvibrationszustand $v_a v_q = 01$. 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 0
2	1	2	1	0 1 1
2	1	1	2	0 2 2
2	2	0	2	1 1 1
3	1	3	2	0 2 2
3	1	2	3	1 3 3
3	2	2	3	2 3 2
3	3	1	3	3 0 3
4	1	4	3	0 4 4
4	2	3	4	1 5 5
4	3	2	4	2 6 6
5	0	5	4	0 5 5
5	1	5	4	1 6 6
5	2	4	5	2 7 7
5	3	3	5	3 8 8
6	1	6	5	0 9 9
6	2	5	6	1 10 10
6	3	4	7	2 11 11
7	0	7	6	3 12 12
7	1	6	7	4 13 13
7	2	5	8	5 14 14
7	3	4	9	6 15 15
8	0	8	7	7 16 16
8	1	7	8	8 17 17
8	2	6	9	9 18 18
8	3	5	10	10 19 19
9	1	8	9	11 20 20
9	2	7	10	12 21 21
9	3	6	11	13 22 22
9	4	5	12	14 23 23
10	1	9	10	15 24 24
10	2	8	11	16 25 25
10	3	7	12	17 26 26
10	4	6	13	18 27 27
11	1	10	11	19 28 28
11	2	9	12	20 29 29
11	3	8	13	21 30 30
11	4	7	14	22 31 31
12	1	11	12	23 32 32
12	2	10	13	24 33 33
12	3	9	14	25 34 34
12	4	8	15	26 35 35
13	1	12	13	27 36 36
13	2	11	14	28 37 37
13	3	10	15	29 38 38
13	4	9	16	30 39 39
14	1	13	17	31 40 40

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	0.351
13	3 10	13 2 11	20.370380	
13	4 10	13 3 11	34.368468	0.299
14	1 13	14 0 14	22.628760	0.230
14	3 11	14 2 12	19.737200	
15	1 14	15 0 15	25.121992	0.320
15	3 12	15 2 13	19.219104	
17	2 15	17 1 16	19.945914	0.225
18	2 16	18 1 17	22.074380	0.299
19	2 17	19 1 18	24.409475	0.350

Tab. 3. Gemessene Linien von CH_3SSCD_3 im Torsions-Vibrationszustand $v_\alpha v_q = 02$. 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	0.400
6	2 4	6 1 5	13.015480	
6	2 5	6 1 6	17.235661	0.551
7	0 7	6 1 6	31.253600	
7	1 6	7 0 7	8.820700	0.500
7	2 5	7 1 6	12.684624	
7	2 6	7 1 7	18.062199	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	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	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	0.480
12	3 9	12 2 10	21.194698	
13	2 11	13 1 12	13.972177	0.697
13	3 10	13 2 11	20.499526	
14	2 12	14 1 13	14.994176	0.912
14	3 11	14 2 12	19.860050	
15	2 13	15 1 14	16.291185	1.152
15	3 12	15 2 13	19.327720	
16	2 14	16 1 15	17.863934	1.425
17	2 15	17 1 16	19.701820	1.650
18	2 16	18 1 17	21.782802	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 Kreisels mit Hilfe von Linien, die in den Tab. 1-4 mit * gekennzeichnet sind. Fehler sind Standardfehler.

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

Tab. 6. Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungsparameter von CH_3SSCD_3 in vier Torsions-Schwingungszuständen nach dem Modell des zentrifugalverzerrten Kreisels¹⁸ mit den Linien der Tabellen 1–4. Fehler sind Standardfehler.

$v_x v_q$	A MHz	B MHz	C MHz	$d_J \cdot 10^2$ MHz
00	7385.070	2597.454	2363.105	– 1.674
	± 0.004	± 0.003	± 0.003	± 0.04
01	7397.367	2592.371	2361.842	– 1.671
	± 0.012	± 0.011	± 0.011	± 0.03
02	7407.236	2587.912	2360.676	– 1.716
	± 0.020	± 0.010	± 0.010	± 0.03
?	7407.128	2594.271	2360.222	– 1.646
	± 0.030	± 0.025	± 0.024	± 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	– 9.279	7.405	1.940
	± 0.02	± 0.03	± 0.01	± 0.01
01	– 5.282	– 9.446	7.393	1.967
	± 0.12	± 0.25	± 0.03	± 0.05
02	– 5.154	– 9.237	7.608	1.918
	± 0.22	± 0.44	± 0.12	± 0.01
?	– 5.028	– 9.026	7.262	1.861
	± 0.25	± 0.50	± 0.14	± 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 Methygruppen 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	\lessdot SSC	102.74°
	± 0.0004		± 0.01°
S–C	1.811 Å	\lessdot SCH	108.96°
	± 0.0003		± 0.06°
C–H	1.097 Å	\lessdot δ_0	84.65°
	± 0.001		± 0.06°

Methyl-d₃-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 rotorangen 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 Kreisels, 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 GHz \triangleq 1469 cal/mol \triangleq 513.7 cm ^{–1}
s	= 42.6
ω	= 3325 GHz \triangleq 317.1 cal/mol \triangleq 110.9 cm ^{–1}
k_{2q}	= 216 871 GHz rad ^{–2} \triangleq 20 683,1 cal/mol rad ^{–2} \triangleq 7233,98 cm ^{–1} rad ^{–2}

$$V'_{3e} = -1185 \text{ GHz/rad} \triangleq -113 \text{ cal/mol rad}$$

$$\triangleq -39.5 \text{ cm}^{-1}/\text{rad}$$

$$V_6 = 0 \quad V'_{3s} = 0 \quad V''_{3e} = 0$$

Der Vergleich der Spektren ist in den Tab. 9–11 gegeben.

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 Doublettsstruktur 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					
		17.229515	17.229182	0.333 M					
		-0.364782	-0.364894	0.112 M-R					
7 1 6	7 0 7	9.278479	9.278214	0.265 R					
		8.937780	8.937545	0.235 M					
		-0.340699	-0.340669	-0.030 M-R					
7 2 6	7 1 7	18.500105	18.499836	0.269 R					
		18.082928	18.082556	0.372 M					
		-0.417177	-0.417280	0.103 M-R					
8 1 7	8 0 8	10.746817	10.746498	0.319 R					
		10.311110	10.310785	0.325 M					
		-0.435707	-0.435713	0.006 M-R					
8 2 7	8 1 8	19.539133	19.538782	0.351 R					
		19.062960	19.062554	0.406 M					
		-0.476173	-0.476228	0.055 M-R					
8 3 6	8 2 7	25.384121	25.383331	0.790 R					
		24.979719	24.978971	0.748 M					
		-0.404402	-0.404360	-0.042 M-R					
9 1 8	9 0 9	12.471220	12.470848	0.372 R					
		11.926826	11.926488	0.338 M					
		-0.544394	-0.544360	-0.034 M-R					
9 2 8	9 1 9	20.712711	20.712223	0.488 R					
		20.168634	20.168203	0.431 M					
		-0.544077	-0.544020	-0.057 M-R					
9 3 7	9 2 8	25.654554	25.654329	0.225 R					
		25.229312	25.228740	0.572 M					
		-0.425242	-0.425589	0.347 M-R					
10 1 9	10 0 10	14.439831	14.439419	0.412 R					
		13.775925	13.775452	0.473 M					
		-0.663906	-0.663967	0.061 M-R					
10 2 9	10 1 10	22.011860	22.011318	0.542 R					
		21.397520	21.396988	0.532 M					
		-0.614340	-0.614330	-0.010 M-R					
10 3 8	10 2 9	26.020004	26.019657	0.347 R					
		25.559967	25.559460	0.507 M					
		-0.460037	-0.460197	0.160 M-R					
11 1 10	11 0 11	16.623882	16.623577	0.305 R					
		15.835908	15.835381	0.527 M					
		-0.787974	-0.788196	0.222 M-R					
11 2 10	11 1 11	23.441010	23.440208	0.801 R					
		22.745573	22.744959	0.614 M					
		-0.695436	-0.695249	-0.187 M-R					
11 2 9	11 1 10	13.024654	13.024479	0.175 R					
		12.721808	12.721632	0.176 M					
		-0.302846	-0.302847	0.000 M-R					

Tab. 10. Vergleich analog Tab. 9 für den Zustand $v_a v_q = 01$.

J_{K-K+}	$J'_{K'-K'+}$	A-spez. GHz	E-spez. GHz	Aufspaltung A-E MHz
5 3 3	5 2 4	25.016250	25.016017	0.233 R
		24.671213	24.670850	0.363 M
		-0.345037	-0.345167	0.130 M-R
7 4 4	7 3 5	34.846903	34.848587	-1.684 R
		34.388484	34.390068	-1.584 M
		-0.458419	-0.458519	0.100 M-R
9 4 6	9 3 7	34.807560	34.809124	-1.564 R
		34.349514	34.351192	-1.678 M
		-0.458046	-0.457932	-0.114 M-R
11 4 8	11 3 9	34.791138	34.791599	-0.462 R
		34.325358	34.325880	-0.522 M
		-0.465780	-0.465719	-0.061 M-R

wendeten Linien sind in den Tab. 1 – 4 mit * gekennzeichnet.

Bei der Zuordnung der Spektren erwies es sich als sehr nützlich, die Spektren nach dem Modell des zentrifugalverzerrten Kreises¹⁸ zu analysieren, da so eine präzise Vorausberechnung unbekannter Linien möglich war, obwohl teilweise eine hohe Korrelation, besonders zwischen d_{JK} und d_{WK} besteht. Die Parameter sind zusammen mit den Rotationskonstanten in Tab. 6 wiedergegeben.

Die Rotationskonstanten von CH_3SSCD_3 aus Tab. 5, Zeile 1, ergaben zusammen mit denen von CH_3SSCH_3 und CD_3SSCD_3 ¹⁹ eine r_0 -Struktur (Tab. 7), bei der C_3 -Symmetrie der Methylgruppen und Kollinearität von C_3 -Symmetriearchse und CS-Bindung vorausgesetzt wurde.

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 in⁶, 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:

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

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 Podolski¹⁹ 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$- 2L^0 P_a P_q - L' P_a (q P_q + P_q q) - L'' P_a (q^2 P_q + P_q q^2) \quad (3k)$$

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

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

Übrige Beziehungen siehe⁶.

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 $U_{v_a \sigma}(a)$ des Teioperators 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 Teioperators 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 $U_{v_a \sigma}(a)$ selbst wurden mit Hilfe des Operators (4) aus der Basis $U_m = e^{im_2} / \sqrt{2} \pi$ gewonnen.

Produkte der Eigenfunktionen $\Phi_{v_a \sigma v_q}(a, q)$ 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 müssen 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 Schwingungsmodus der S-S-Torsion. Umrechnungsfaktor 505 531 MHz · AMCI Å². Die Rotationskonstanten A^0 , B^0 , C^0 unterscheiden sich nach Definition von den in Tab. 5 gegebenen.

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

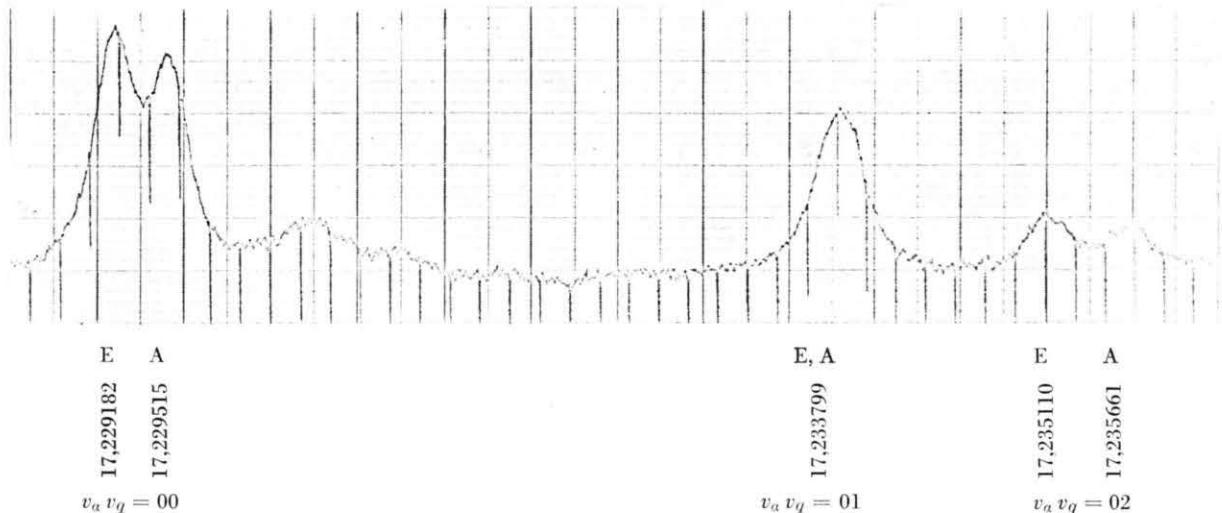


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Mikrowellenspektrum von CH_3SSCD_3 . Rotationsübergang $6_{25}-6_{16}$ in drei Torsions-Schwingungszuständen. Frequenzen in GHz. Markenabstand 190 kHz.

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 Potentialkoefizienten 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 Gangs 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

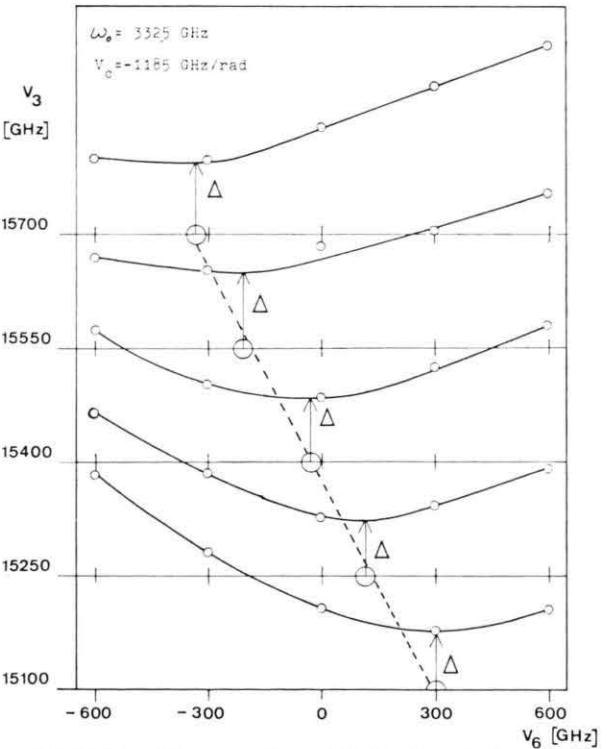


Abb. 2. Korrelation von V_3 und V_6 im Grundzustand: Mittlere quadratische Abweichung Δ der berechneten von den gemessenen Aufspaltungen.

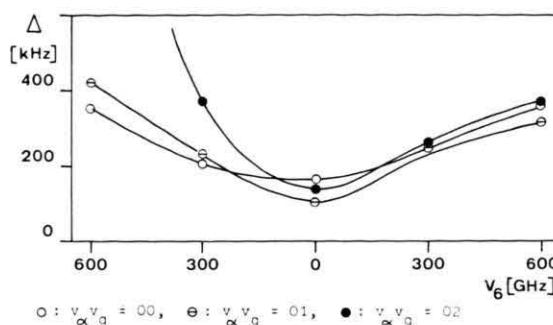


Abb. 3. Mittlere quadratische Abweichungen der berechneten von den gemessenen Aufspaltungen als Funktion von V_6 für: $V_3 = 15400$ GHz, $\omega = 3325$ GHz, $V_{3c}' = -1185$ GHz/rad.

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 Hindernispotentials $V_3 = 1497$ 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

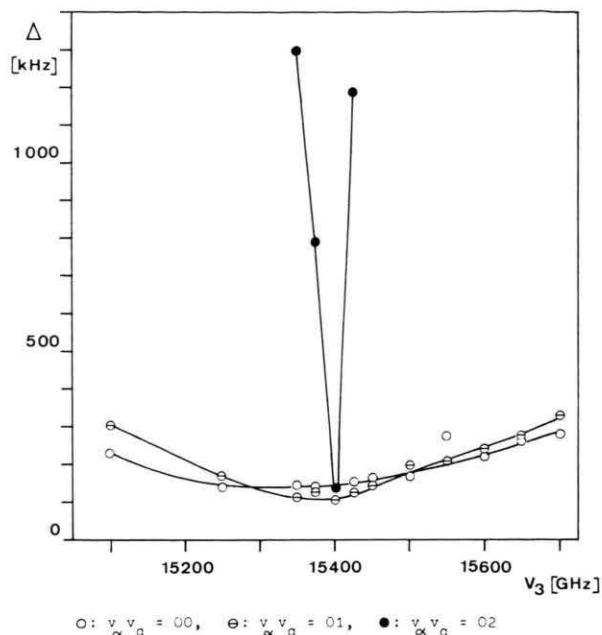


Abb. 4. Anpassung von V_3 an die gemessenen Aufspaltungen für: $\omega = 3325$ GHz, $V_{3c}' = -1185$ GHz/rad.

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. **21a**, 2101 [1966].

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

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

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

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

⁷ H. Mäder, H. Heise u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **29a**, 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. **22a**, 188 [1967].

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

¹¹ Vorschlag von Prof. Dr. A. Guarnieri.

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

- ¹³ A. Guarnieri, L. Charpentier u. B. Kück, Z. Naturforsch. **28a**, 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.