

# Mikrowellenspektrum, rotationsspektroskopische Konstanten und $r_0$ -Struktur des CSFCl

Hans Joachim Kohrmann und Werner Zeil

Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 183 – 194 [1975]; eingegangen am 4. Dezember 1974)

*Microwave Spectrum, Spectroscopic Constants and  $r_0$  Structure of CSFCl*

The microwave spectra of following isotopic species  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{19}\text{F}^{37}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}$  have been measured. The rotational constants and the centrifugal distortion constants have been determined and a  $r_0$  structure calculated.

The structure parameters are:  $r_{\text{CS}}$  1.595 Å,  $r_{\text{CF}}$  1.326 Å,  $r_{\text{Cl}}$  1.715 Å,  $\alpha_{\text{SCF}}$  123.82°,  $\alpha_{\text{SCCI}}$  127.12°.

## Einleitung

Zu Beginn dieser Arbeit lag schon eine vorläufige von Haberl, Haase und Zeil<sup>1</sup> durchgeführte Strukturbestimmung von Chlorfluorthiocarbonyl mit Hilfe von Elektronenbeugungsmessungen vor. Die Zuordnung der in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie vermessenen Rotationsübergänge gestaltete sich dadurch einfach und es gelang, Linien der Isotopenmoleküle  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  und  $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  aufzufinden. Die für diese 4 Isotopen erhaltenen Rotationskonstanten erlaubten die Bestimmung einer vollständigen  $r_0$ -Struktur und einer partiellen  $r_s$ -Struktur. Da Übergänge zwischen  $J=1$  und  $J=50$  gemessen wurden, konnten außer den Rotationskonstanten auch alle Zentrifugalverzerrungskonstanten (bis  $P^4$ ) der ersten drei der genannten Isotopenmoleküle ermittelt werden. Das Quadrupolmoment des Chlorkerns verursacht eine Hyperfeinstruktur der Linien, aus der der Quadrupolkopplungstensor im Bindungsachsensystem der CCl-Bindung bestimmt wurde.

Bekanntlich kann die aus effektiven Rotationskonstanten ermittelte  $r_0$ -Struktur nicht mit der aus der Elektronenbeugung primär erhaltenen  $r_a$ -Struktur verglichen werden<sup>2</sup>. Für Vergleichszwecke ist vielmehr eine Korrektur auf die  $r_z$ -Struktur, die den Abstand zwischen mittleren Kernlagen im Schwingungsgrundzustand repräsentiert, erforderlich. Hierzu entwickelte vor allem Kuchitsu<sup>3</sup> Methoden. Danach ist es aber erforderlich, harmonische und teilweise auch anharmonische Kraftkonstanten zu ken-

nen. Die Kenntnis der anharmonischen Kraftkonstanten ist dann wichtig, wenn man auch den Isotopeneinfluß auf die Molekülstruktur berücksichtigen will.

Der erste Versuch zur Bestimmung von Kraftkonstanten von Chlorfluorthiocarbonyl wurde von Moule und Subramaniam<sup>4</sup> unternommen, die bei der Aufnahme der Infrarot- und Raman-Spektren allerdings nur 5 Normalschwingungsfrequenzen von den 6 möglichen beobachten konnten. Die hieraus von den Autoren erhaltenen Kraftkonstanten sind jedoch wegen der geringen Zahl der Informationen und der zugrunde gelegten angenommenen Strukturparameter, die aus ähnlichen Molekülen übernommen wurden, nicht befriedigend. Mit den von uns aus dem Mikrowellenspektrum erhaltenen Zentrifugalverzerrungskonstanten stehen nun zusätzliche Informationen für die Bestimmung der Kraftkonstanten zur Verfügung. Die Verbesserung der Kraftkonstanten und die Ermittlung der  $r_z$ -Struktur soll jedoch erst in einer folgenden Arbeit berücksichtigt werden. Desgleichen werden wir in einer späteren Arbeit einen Vergleich der Elektronenbeugungsstruktur mit der Mikrowellenstruktur durchführen. Für die Berechnung der Kraftkonstanten ist eine möglichst genaue Bestimmung der Zentrifugalverzerrungskonstanten wünschenswert. Aus den Arbeiten von Pierce, Di Cianni und Jackson<sup>5</sup> und Kirchhoff<sup>6</sup> geht hervor, daß die Werte der Zentrifugalverzerrungskonstanten stark von der Linienauswahl abhängen können. Die gemessenen Mikrowellenabsorptionslinien wurden deshalb mit den von Kirchhoff<sup>6</sup> angewendeten statistischen Methoden auf ihre Verwendbarkeit im Zusammenhang mit einer Zentrifugalverzerrungsanalyse überprüft.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 8.



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 digitized 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.

## Experimentelles

Die Darstellung von CSFCl wurde zum ersten Mal von Haas und Kluge<sup>7</sup> beschrieben, die auch die für die vorliegende Arbeit verwendete Substanz synthetisierten, wofür die Autoren herzlich danken. Ge-wisse Schwierigkeiten bereitete die Konservierung der Substanz. Aus früheren Versuchen von Zeil und Mitarbeitern<sup>1</sup> mit CSFCl war bekannt, daß es sich sofort mit feuchter Luft zu COS, HF und HCl zer-setzt. Zersetzungreaktionen waren bei der vorliegen-den Arbeit sowohl in der Meßzelle als auch im Vor-ratsgefäß, einer Glasampulle, zu beobachten. Die Glasampulle wurde dabei von flüssigem CSFCl angegriffen. Aus diesem Grunde wurden die hier be-nutzten Glasampullen innen mit Teflon beschichtet. Dazu wurde die Teflonemulsion Hostafalon D 31 unter Zusatz von 15 Volumenprozent einer haftvermitteln-den Lösung verwendet, die beide von den Farbwerken Höchst bezogen wurden. Hostafalon D 31 ebenso wie D 32 zeigt ein gutes Fließverhalten und konnte deshalb zum Beschichten schwer zugänglicher Stellen im Tauchverfahren aufgetragen werden. Die an-schließende Sinterung bei 400 °C ergibt einen un-porösen, glatten, gut haftenden Film, der auch bei Eintauchen der Ampullen in flüssige Luft nicht ab-platzte. Somit konnte die Substanz bei tiefen Tem-peraturen aufbewahrt werden, wobei sich der schon anfangs vorhandene COS-Gehalt trotz wiederholten Aufstauens über 2 Jahre hinweg nicht erhöhte.

Der zu beobachtende Zerfall in der Meßzelle war weniger problematisch als zunächst angenommen wurde. Die Intensität der COS-Linien stieg wohl je nach Feuchtigkeitsgehalt in der Zelle im Verlauf eines Tages um ein mehrfaches an, die Intensität der CSFCl-Linien jedoch blieb im gleichen Zeitraum praktisch konstant. Die COS-Konzentration war also demnach zu vernachlässigen. Zu den Mes-sungen wurde ein konventionelles, mit Starkeffekt-Modulation arbeitendes Mikrowellenspektrometer verwendet. Die bei den Messungen eingestellte Zel-lentemperatur betrug –60 °C, der Druck der Probe in der Zelle etwa 10<sup>-2</sup> Torr. Die gewählte Stark-Modulations-Feldstärke in der Zelle richtete sich nach dem entsprechenden Rotationsübergang und lag zwischen 400 V/cm und 2400 V/cm.

## Rotations- und Zentrifugalverzerrungs-konstanten

Das Messen der Linien und ihre Zuordnung be-reitete keine Schwierigkeiten, da das beobachtete Spektrum relativ linienarm ist und sich nur wenige Linien überdecken. Die Rotations- und Zentrifugal-

verzerrungskonstanten wurden mit der von Wat-son<sup>8,9</sup> angegebenen 8-parametrischen Formel zur Dar-stellung der Rotationsenergie eines asymmetrischen, nichtstarren Moleküls bestimmt. Dabei wurde die Form

$$\begin{aligned} E = & E_J^0, (X, Y, Z) - J^2(J+1)^2 \Delta_J \\ & - J(J+1) \langle P_z^2 \rangle \Delta_{JK} - \langle P_z^4 \rangle \Delta_K \\ & - 2J(J+1)[\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle] \delta_J \quad (1) \\ & - 2[\langle P_z^2 \rangle (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle)] \\ & + (1 \pm \alpha)(z \mp 3)G] \delta_K \end{aligned}$$

mit

$$G = \langle P_b^4 \rangle - \langle P_b^2 \rangle^2$$

gewählt, da sie nach den bei uns durchgeföhrten numerischen Untersuchungen von Typke<sup>10</sup> ein bes-ser konditioniertes Normalgleichungssystem liefert als die anderen von Watson angegebenen Beziehun-gen. Das obere Vorzeichen gilt für die hier ver-wendete I<sup>r</sup>-Darstellung, das untere für die III<sup>r</sup>-Dar-stellung.

Da das Molekül sicherlich planar ist, müssen die Zentrifugalverzerrungskonstanten der Planaritäts-bedingung

$$\Delta_J = \frac{B}{4A} \Delta_{JK} + \left( \frac{A}{B} + 2 + \frac{B}{2A} \right) \delta_J - \frac{B}{2A} \delta_K \quad (2)$$

genügen. In der Energieformel wurde deshalb für  $\Delta_J$  diese Linearkombination der Zentrifugalverzer-rungskonstanten eingesetzt. Es ergeben sich damit nur 7 unabhängige Parameter.

Die erhaltenen effektiven Rotationskonstanten bzw. effektiven Trägheitsmomente und die Zentri-fugalverzerrungskonstanten sind in Tab. 1 angege-ben. Sie wurden aus den in Tab. 2 angeführten Über-gängen gewonnen und zwar für <sup>12</sup>C<sup>32</sup>SF<sup>35</sup>Cl und <sup>12</sup>C<sup>32</sup>SF<sup>37</sup>Cl aus 76 bzw. 40 Linien verschiedener P-, Q- und R-Zweige, für <sup>12</sup>C<sup>34</sup>SF<sup>35</sup>Cl aus 38 Linien verschiedener P- und Q-Zweige und für <sup>13</sup>C<sup>32</sup>SF<sup>35</sup>Cl aus 7 Linien dreier Q-Zweige, wobei für die ersten beiden Isotope die angegebenen Übergänge zwi-schen Rotationsquantenzahlen von über 30 bzw. 35 nicht in der Anpassungsrechnung verwendet wurden, da die statistischen Untersuchungen zeigen, daß das Modell von Watson bei diesen hohen Rotationsquan-tenzahlen dann nicht mehr gültig ist\*.

Für <sup>13</sup>C<sup>32</sup>SF<sup>35</sup>Cl konnte aus den gemessenen Li-nien nur  $(A - C)/2$  und  $\alpha$  bestimmt werden. Diese beiden Konstanten ergeben sich ebenfalls aus obiger

\* Inzwischen hat Carpenter<sup>11</sup> am COF<sub>2</sub> ein ähnliches Ver-halten beobachtet.

Tab. 1. Effektive Rotationskonstanten (in MHz), effektive Trägheitsmomente (in AME A<sup>2</sup>), Trägheitsdefekt (in AME A<sup>2</sup>), Zentrifugalverzerrungskonstanten (in kHz).

	Rotationskonstanten	Trägheitsmomente	Trägheitsdefekt $\Delta = I_c - I_a - I_b$	Zentrifugalverzerrungs- konstanten
<sup>12</sup> C <sup>32</sup> SF <sup>35</sup> Cl	<i>A</i> 7984,462 ± 0,0017	<i>I<sub>a</sub></i> 63,29481 ± 0,000010	0,24985 ± 0,00002	$\Delta J$ 0,6924 ± 0,0015
	<i>B</i> 3437,361 ± 0,0007	<i>I<sub>b</sub></i> 147,02413 ± 0,000017		$\Delta JK$ -0,5933 ± 0,0058
	<i>C</i> 2400,047 ± 0,0006	<i>I<sub>c</sub></i> 210,56879 ± 0,000055		$\Delta K$ 10,9911 ± 0,0055
<sup>12</sup> C <sup>32</sup> SF <sup>37</sup> Cl	<i>A</i> 7928,589 ± 0,0034	<i>I<sub>a</sub></i> 63,74085 ± 0,000027	0,25141 ± 0,00004	$\delta J$ 0,24613 ± 0,00027
	<i>B</i> 3345,859 ± 0,0014	<i>I<sub>b</sub></i> 151,04492 ± 0,000038		$\delta K$ 1,6758 ± 0,0039
	<i>C</i> 2350,175 ± 0,0012	<i>I<sub>c</sub></i> 215,03718 ± 0,000105		
<sup>12</sup> C <sup>34</sup> SF <sup>35</sup> Cl	<i>A</i> 7929,024 ± 0,0032	<i>I<sub>a</sub></i> 63,73735 ± 0,000026	0,25189 ± 0,00006	$\Delta J$ 0,645 ± 0,015
	<i>B</i> 3332,375 ± 0,0014	<i>I<sub>b</sub></i> 151,65610 ± 0,000040		$\Delta JK$ -0,584 ± 0,038
	<i>C</i> 2343,547 ± 0,0011	<i>I<sub>c</sub></i> 215,64534 ± 0,000103		$\Delta K$ 10,859 ± 0,269
<sup>13</sup> C <sup>32</sup> SF <sup>35</sup> Cl	<i>A</i> 7977,512	<i>I<sub>a</sub></i> 63,349952		$\delta J$ 0,2294 ± 0,0015
	<i>B</i> 3437,395	<i>I<sub>b</sub></i> 147,022673		$\delta K$ 1,650 ± 0,028
	<i>C</i> 2399,434	<i>I<sub>c</sub></i> 210,622588		
	( <i>A</i> - <i>C</i> ) / 2	2789,039 ± 0,0009		$\alpha$ -0,6278424 ± 0,0000002

Die Rotationskonstanten von <sup>13</sup>C<sup>32</sup>SF<sup>35</sup>Cl wurden aus den gemessenen Größen (*A* - *C*) / 2,  $\alpha$  und dem berechneten Trägheitsdefekt dieses Isotops ermittelt. Die Berechnung des Trägheitsdefekts erfolgte mit den hier noch nicht veröffentlichten Kraftkonstanten nach einem von T. Oka und J. Morino, J. Mol. Spectry 6, 472 [1961] angegebenen Ausdruck.

Beziehung unter Festhalten der Zentrifugalverzerrungskonstanten. Die dabei verwendeten Zentrifugalverzerrungskonstanten wurden aus Kraftkonstanten ermittelt, über deren Bestimmung demnächst berichtet werden soll.

Bei der Bestimmung der Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten tritt die grundsätzliche Schwierigkeit auf, daß sich die Ergebnisse mit wechselnder Linienauswahl nicht reproduzieren lassen. Die angegebenen Standardfehler konnten deshalb bestenfalls als relative Fehler betrachtet werden. Diesbezügliche Untersuchungen von Kirchhoff<sup>6</sup> ergaben im wesentlichen 2 Ursachen für die Nichtreproduzierbarkeit. Falsch ermittelte Schwerpunktfrequenzen und die Ungültigkeit des Ausdrucks (1) zur Darstellung der Meßgrößen (Schwerpunktfrequenzen). Für CSFCl wurden nun diese beiden Fehlerquellen nach den von Kirchhoff angeführten statistischen Methoden weitgehend eingeschränkt. Im folgenden soll auf das Verfahren zur Aufdeckung der Fehlerquellen näher eingegangen werden.

1. Aus der durch das Quadrupolmoment des Chlorkernes hervorgerufene Hyperfeinstruktur der Linien mußten die hypothetischen durch Hyperfeinstruktur ungestörten Linienfrequenzen bestimmt werden. Hierzu wurde über die Hyperfeinstruktur-

komponenten eines Überganges intensitätsgewichtet gemittelt<sup>12</sup>. Die so „gemessenen“ Schwerpunkt frequenzen, die in der Anpassungsrechnung zur Ermittlung der Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet werden, können erfahrungsgemäß bis zu 200 kHz falsch sein, d. h. etwa den vierfachen Meßfehler einer Linienmessung betragen. Die wesentlichen Fehlerquellen sind weniger appativaer Natur als vielmehr auf Linienüberlagerungen, nicht ausmodulierten Linien und zu ungenau berechneten Quadrupolaufspaltungen zurückzuführen. Letztere Fehlerquelle wirkt sich vor allem dann aus, wenn nur eine oder zwei Hyperfeinstrukturkomponenten einer Linie gemessen werden konnten. Bei Anwesenheit dieser Fehler ist die Normalverteilung der Meßgrößen nicht mehr gewährleistet. Damit ist aber eine wesentliche Voraussetzung zur Anwendung der Parameteranpassung an Meßgrößen nach der Methode der kleinsten Quadrate nicht mehr gegeben.

Solchermaßen falsch „vermessene“ Schwerpunkt frequenzen können an den von Kirchhoff<sup>6</sup> eingeführten  $t(\Delta\nu)$ -Werten dieser Linien erkannt und ausgesondert werden. Die Zufallsvariable  $t(\Delta\nu)$  ist nach Student verteilt, wenn die Differenz von gemessenen und berechneten Schwerpunktfrequenzen normal verteilt ist. Für einige der von uns vermessenen

Tab. 2. Gemessene und aus angepaßten Molekülkonstanten berechnete Schwerpunktsfrequenzen  $\nu_0$  (in GHz) der Mikrowellenspektren.

<sup>12</sup> C <sup>32</sup> SF <sup>35</sup> Cl											
N	Oberer Zustand			Unterer Zustand			$\nu_0$ (starr)	Zentrifugalverschiebung	$\nu_0$ (ber.)	$\nu_0$ (gem.)	ber.-gem.
	J	K <sub>-</sub>	K <sub>+</sub>	J	K <sub>-</sub>	K <sub>+</sub>					
<i>a</i> -Übergänge											
1	2	0	2	1	0	1	11.516742	0.000018	11.516724	11.516729	-0.000005
2	2	1	1	1	1	0	12.712131	0.000034	12.712097	12.712095	0.000002
3	2	1	2	1	1	1	10.637503	0.000005	10.637497	10.637505	-0.000008
4	3	2	1	2	2	0	18.121622	0.000087	18.121535	18.121534	0.000001
5	3	0	3	2	0	2	16.902828	0.000049	16.902780	16.902750	0.000030
6	3	1	2	2	1	1	18.960656	0.000101	18.960556	18.960512	0.000044
7	3	2	2	2	2	1	17.512225	0.000061	17.512165	17.512116	0.000049
8	4	0	4	3	0	3	21.949648	0.000092	21.949556	21.949550	0.000006
9	4	1	3	3	1	2	25.058581	0.000217	25.058364	25.058364	0.000000
10	4	3	2	3	3	1	23.625139	0.000159	23.624980	23.624921	0.000059
11	4	1	4	3	1	3	20.999500	0.000072	20.999428	20.999455	-0.000027
12	4	2	3	3	2	2	23.225979	0.000143	23.225836	23.225840	-0.000004
13	5	0	5	4	0	4	26.748580	0.000149	26.748430	26.748423	0.000007
14	5	3	2	4	3	1	29.894335	0.000362	29.893974	29.893952	0.000022
15	5	1	4	4	1	3	30.923227	0.000381	30.922846	30.922852	-0.000006
16	5	3	3	4	3	2	29.589356	0.000323	29.589032	29.589041	-0.000009
17	5	1	5	4	1	4	26.041723	0.000139	26.041584	26.041575	0.000009
18	5	2	4	4	2	3	28.836472	0.000269	28.836203	28.836227	-0.000024
19	6	0	6	5	0	5	31.451330	0.000230	31.451100	31.451113	-0.000013
20	6	3	3	5	3	2	36.297268	0.000690	36.296579	36.296583	-0.000004
21	6	1	6	5	1	5	31.002262	0.000231	31.002030	31.002008	0.000022
22	7	0	7	6	0	6	36.156178	0.000344	36.155834	36.155789	0.000045
23	11	3	8	11	3	9	19.919439	0.005309	19.914130	19.914167	-0.000037
24	20	6	14	20	6	15	20.175200	0.031308	20.143892	20.143890	0.000002
25	21	6	15	21	6	16	27.968630	0.042195	27.926435	27.926419	0.000016
26	22	6	16	22	6	17	36.697929	0.053276	36.644654	36.644642	0.000012
27	24	7	17	24	7	18	26.983986	0.062693	26.921293	26.921286	0.000007
28	25	7	18	25	7	19	36.020500	0.079631	35.940869	35.940835	0.000034
29	27	8	19	27	8	20	25.498992	0.087570	25.411422	25.411461	-0.000039
30	28	8	20	28	8	21	34.683231	0.112531	34.570699	34.570710	-0.000011
<i>b</i> -Übergänge											
31	1	1	1	0	0	0	10.384509	0.000008	10.384501	10.384517	-0.000016
32	2	2	1	2	1	2	16.753246	0.000173	16.753072	16.753099	-0.000027
33	2	1	2	1	0	1	15.184604	0.000011	15.184593	15.184621	-0.000028
34	2	2	1	1	1	0	26.353434	0.000170	26.353264	26.353278	-0.000014
35	2	2	0	1	1	1	27.548823	0.000183	27.548640	27.548614	0.000026
36	3	3	1	3	2	2	25.421062	0.000685	25.420377	25.420378	-0.000001
37	3	2	2	3	1	3	18.401489	0.000205	18.401284	18.401269	0.000015
38	3	1	3	2	0	2	19.531843	0.000021	19.531822	19.531807	0.000015
39	4	3	2	4	2	3	25.820222	0.000701	25.819521	25.819484	0.000037
40	4	2	3	3	4	1	20.627968	0.000276	20.627692	20.627653	0.000039
41	5	3	2	5	2	3	22.388497	0.000491	22.388005	22.388021	-0.000016
42	5	3	3	5	2	4	26.573106	0.000755	26.572351	26.572303	0.000048
43	5	1	4	4	2	3	20.562957	0.000359	20.562598	20.562619	-0.000021
44	6	3	4	6	2	5	27.784240	0.000880	27.783360	27.783430	-0.000070
45	7	3	4	7	2	5	19.541560	0.000353	19.541207	19.541231	-0.000024
46	8	2	6	8	1	7	20.775071	0.001651	20.773420	20.773386	0.000034
47	9	4	5	9	3	6	28.930238	0.000650	28.929587	28.929626	-0.000039
48	9	3	6	9	2	7	19.586324	0.001092	19.585232	19.585247	-0.000015
49	10	4	6	10	3	7	26.875897	0.000436	26.875462	26.875492	-0.000030
50	10	2	8	10	1	9	31.470622	0.003842	31.466780	31.466825	-0.000045
51	10	4	6	9	5	5	18.030529	0.000331	18.030199	18.030207	-0.000008
52	11	4	7	11	3	8	25.441404	0.000691	25.440713	25.440706	0.000007
53	11	3	8	11	2	9	24.962394	0.003831	24.958563	24.958584	-0.000021
54	11	2	9	11	1	10	37.446033	0.005035	37.440999	37.441014	-0.000015
55	12	4	8	12	3	9	25.116721	0.001702	25.115020	25.115045	-0.000025
56	12	3	9	12	2	10	29.735746	0.006050	29.729696	29.729722	-0.000026
57	12	5	7	11	6	6	19.220498	-0.000439	19.220937	19.220905	0.000032

noch Tabelle 2

N	Oberer Zustand			Unterer Zustand			$v_0$ (starr)	Zentrifugalverschiebung	$v_0$ (ber.)	$v_0$ (gem.)	ber.-gem.
	J	K <sub>-</sub>	K <sub>+</sub>	J	K <sub>-</sub>	K <sub>+</sub>					
58	13	5	8	13	4	9	34.601799	0.000029	34.601770	34.601806	-0.000036
59	13	4	9	13	3	10	26.243411	0.003700	26.239711	26.239732	-0.000021
60	14	5	9	14	4	10	32.317766	0.000148	32.317618	32.317627	-0.000009
61	14	4	10	14	3	11	28.991295	0.006820	28.984475	28.984493	-0.000018
62	14	6	8	13	7	7	20.797822	-0.001750	20.799572	20.799574	-0.000002
63	15	5	10	15	4	11	31.030117	0.001635	31.028482	31.028509	-0.000027
64	15	4	11	15	3	12	33.330611	0.010958	33.319653	33.319665	-0.000012
65	16	5	11	16	4	12	31.198362	0.004866	31.193496	31.193513	-0.000017
66	16	7	9	15	8	8	22.619147	-0.003595	22.622742	22.622748	-0.000006
67	17	5	12	17	4	13	33.095011	0.010020	33.084991	33.084983	0.000008
68	18	5	13	18	4	14	36.784683	0.016955	36.767728	36.767673	0.000055
69	17	13	5	18	12	6	18.852529	0.066150	18.786380	18.786340	0.000040
70	19	6	13	19	5	14	36.565506	0.004593	36.560912	36.560876	0.000036
71	18	14	5	19	13	6	23.086824	0.084901	23.001923	23.001895	0.000028
72	20	6	14	20	5	15	37.462543	0.012334	37.450209	37.450203	0.000006
73	25	18	8	26	17	9	21.445429	0.176269	21.269160	21.269126	0.000034
74	27	19	9	28	18	10	19.469265	0.204318	19.264947	19.264942	0.000005
75	28	20	9	29	19	10	23.723087	0.243612	23.479475	23.479551	-0.000076
76	29	20	10	30	19	11	17.485090	0.234975	17.250115	17.250087	0.000028

Summe der quadratischen Defekte  $0.59473 \cdot 10^{-7}$ ; Standardabweichung 0.000029

In einer weiteren Anpassungsrechnung wurden zusätzlich folgende Übergänge verwendet:

77	30	22	9	31	21	10	32.206938	0.334060	31.872878	31.872720	0.000158
78	31	9	22	31	9	23	32.805968	0.149740	32.656228	32.655978	0.000250
79	31	22	10	32	21	11	25.998840	0.324299	25.674541	25.674269	0.000272
80	32	23	10	33	22	11	30.245049	0.376999	29.868050	29.867760	0.000290
81	33	24	10	34	23	11	34.485225	0.434890	34.050335	34.050143	0.000192
82	34	24	11	35	23	12	28.275652	0.423177	27.852474	27.852201	0.000273
83	34	10	24	34	10	25	30.518157	0.193147	30.325011	30.324409	0.000602
84	35	25	11	36	24	12	32.522156	0.485861	32.036295	32.036049	0.000246
85	36	18	18	35	19	17	31.757908	-0.116105	31.874014	31.874120	-0.000106
86	37	11	26	37	11	27	27.946755	0.239483	27.707272	27.706835	0.000437
87	37	26	12	38	25	13	30.552232	0.540353	30.011879	30.011585	0.000294
88	38	19	19	37	20	18	33.825376	-0.135111	33.960487	33.960745	-0.000258
89	38	27	12	39	26	13	34.799004	0.613886	34.185118	34.184666	0.000452
90	39	20	19	38	21	18	29.316182	-0.173433	29.489615	29.489819	-0.000204
91	40	12	28	40	12	29	25.216049	0.286296	24.929753	24.929439	0.000314
92	42	29	14	43	28	15	30.852484	0.744774	30.107710	30.107603	0.000107
93	44	13	31	44	13	32	32.047773	0.441852	31.605921	31.605201	0.000720
94	46	31	16	47	30	17	26.884715	0.891654	25.993061	25.993205	-0.000144
95	47	14	33	47	14	34	28.718940	0.507921	28.211019	28.210955	0.000064
96	49	33	17	50	32	18	29.161956	1.080845	28.081111	28.082010	-0.000899
97	50	15	35	50	15	36	25.413272	0.567311	24.845961	24.847043	-0.001082

Summe der quadratischen Defekte  $0.56761 \cdot 10^{-5}$ ; Standardabweichung 0.000274<sup>12</sup>C<sup>32</sup>SF<sup>37</sup>Cl

## a-Übergänge

1	2	1	1	1	1	0	12.387751	0.000033	12.387719	12.387722	-0.000003
2	3	2	1	2	2	0	17.649933	0.000081	17.649851	17.649831	0.000020
3	3	2	2	2	2	1	17.088101	0.000057	17.088044	17.088045	-0.000001
4	4	2	2	3	2	1	23.967895	0.000214	23.967682	23.967667	0.000015
5	4	3	1	3	3	0	23.118214	0.000156	23.118058	23.118033	0.000025
6	4	3	2	3	3	1	23.038811	0.000149	23.038663	23.038677	-0.000014
7	4	2	3	3	2	2	22.670519	0.000135	22.670384	22.670403	-0.000019
8	5	3	2	4	3	1	29.124169	0.000339	29.123831	29.123762	0.000069
9	11	3	8	11	3	9	18.458125	0.004980	18.453145	18.453203	-0.000058
10	22	6	16	22	6	17	32.568666	0.049730	32.518936	32.518893	0.000043
11	24	7	17	24	7	18	22.831290	0.056020	22.775270	22.775236	0.000034
12	30	9	21	30	9	22	18.668711	0.097766	18.570945	18.570976	-0.000031

noch Tabelle 2

N	Oberer Zustand			Unterer Zustand			$\nu_0$ (starr)	Zentrifugalverschiebung	$\nu_0$ (ber.)	$\nu_0$ (gem.)	ber.-gem.
	J	K <sub>-</sub>	K <sub>+</sub>	J	K <sub>-</sub>	K <sub>+</sub>					
<i>b</i> -Übergänge											
13	2	2	1	1	1	0	26.135943	0.000166	26.135777	26.135752	0.000025
14	2	2	0	1	1	1	27.276938	0.000179	27.276759	27.276684	0.000075
15	3	2	1	3	1	2	13.060274	0.000124	13.060151	13.060180	-0.000029
16	3	3	1	3	2	2	25.487904	0.000674	25.487229	25.487215	0.000014
17	3	2	2	3	1	3	18.313810	0.000200	18.313610	18.313620	-0.000010
18	3	2	2	2	1	1	30.836293	0.000191	30.836102	30.836097	0.000005
19	4	2	3	4	1	4	20.446239	0.000267	20.445972	20.445979	-0.000007
20	5	3	2	5	2	3	22.639728	0.000489	22.639238	22.639271	-0.000033
21	5	2	4	5	1	5	23.125288	0.000389	23.124899	23.124916	-0.000017
22	7	3	4	7	2	5	19.780550	0.000329	19.780221	19.780241	-0.000020
23	8	3	5	8	2	6	19.096616	0.000473	19.096142	19.096195	-0.000053
24	9	3	6	9	2	7	19.439252	0.000951	19.438300	19.438310	-0.000010
25	15	5	10	15	4	11	31.431664	0.000861	31.430803	31.430777	0.000026
26	16	6	10	15	7	9	32.924442	0.004875	32.919567	32.919612	-0.000045
27	17	5	12	17	4	13	32.308483	0.008049	32.300434	32.300466	-0.000032
28	17	7	10	16	8	9	26.539731	-0.000722	26.540453	26.540515	-0.000062
29	18	7	11	17	8	10	33.754322	0.003831	33.750492	33.750509	-0.000017
30	19	6	13	19	5	14	36.872443	0.002166	36.870278	36.870278	-0.000000
31	20	6	14	20	5	15	36.986220	0.008688	36.977533	36.977537	-0.000004
32	21	9	12	20	10	11	29.619753	-0.005337	29.625109	29.625080	0.000029
33	22	9	13	21	10	12	36.466158	0.000474	36.465684	36.465722	-0.000038
34	27	13	14	26	14	13	23.233986	-0.041914	23.275900	23.275802	0.000098
35	28	14	14	27	15	13	18.528597	-0.060586	18.589183	18.589140	0.000043
36	31	16	15	30	17	14	15.589649	-0.098152	15.687801	15.687844	-0.000043
37	32	16	16	31	17	15	21.948329	-0.087817	22.036146	22.036144	0.000002
38	33	17	16	32	18	15	17.296355	-0.115749	17.412104	17.412126	-0.000022
39	34	17	17	33	18	16	23.659065	-0.104045	23.763110	23.763133	-0.000023
40	35	18	17	34	19	16	19.003903	-0.135310	19.139213	19.139196	0.000017

Summe der quadratischen Defekte  $0.50588 \cdot 10^{-7}$ ; Standardabweichung 0.000039

In einer weiteren Anpassungsrechnung wurden zusätzlich folgende Übergänge verwendet:

41	41	12	29	41	12	30	26.473871	0.310011	26.162861	26.162887	-0.000026
42	42	21	21	41	22	20	30.505976	-0.188789	30.694765	30.694686	0.000079
43	42	21	21	41	22	20	30.505976	-0.188789	30.694765	30.694686	0.000079
44	43	29	15	44	28	16	32.270612	0.728300	31.542312	31.542352	-0.000040
45	49	25	24	48	26	23	30.972534	-0.335732	31.308266	31.308112	0.000154
46	50	26	24	49	27	23	26.332621	-0.400986	26.733606	26.733790	-0.000184

Summe der quadratischen Defekte  $0.18366 \cdot 10^{-6}$ ; Standardabweichung 0.000069 **$^{12}\text{Cl}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$** *a*-Übergänge

1	3	0	3	2	0	2	16.474401	0.000046	16.474355	16.474368	-0.000013
2	4	2	2	3	2	1	23.871200	0.000210	23.870990	23.870956	-0.000034
3	4	0	4	3	0	3	21.423352	0.000087	21.423265	21.423280	-0.000015
4	4	1	3	3	1	2	24.352892	0.000203	24.352689	24.352690	-0.000001
5	4	2	3	3	2	2	22.591858	0.000132	22.591726	22.591748	-0.000022
6	5	2	3	4	2	2	30.305489	0.000430	30.305058	30.305060	-0.000002
7	5	0	5	4	0	4	26.128571	0.000140	26.128431	26.128428	0.000003
8	5	3	2	4	3	1	29.012322	0.000331	29.011991	29.012002	-0.000011
9	5	1	4	4	1	3	30.083555	0.000358	30.083197	30.083193	0.000004
10	5	3	3	4	3	2	28.749345	0.000298	28.749047	28.749058	-0.000011
11	5	1	5	4	1	4	25.402461	0.000129	25.402332	25.402323	0.000009
12	5	2	4	4	2	3	28.062321	0.000250	28.062071	28.062094	-0.000023
13	6	0	6	5	0	5	30.727986	0.000215	30.727771	30.727788	-0.000017
14	6	1	6	5	1	5	30.252256	0.000215	30.252041	30.252041	-0.000000
15	7	0	7	6	0	6	35.320501	0.000320	35.320181	35.320140	0.000041

noch Tabelle 2

N	Oberer Zustand			Unterer Zustand			$\nu_0$ (starr)	Zentrifugalverschiebung	$\nu_0$ (ber.)	$\nu_0$ (gem.)	ber.-gem.
	J	K-	K+	J	K-	K+					
<i>b</i> -Übergänge											
16	5	3	3	5	2	4	26.588897	0.000738	26.588159	26.588131	0.000028
17	6	3	4	6	2	5	27.699283	0.000851	27.698432	27.698386	0.000046
18	7	1	7	6	0	6	35.628328	0.000270	35.628058	35.628055	0.000003
19	7	0	7	6	1	6	34.733410	0.000378	34.733031	34.733031	0.000000
20	9	4	5	9	3	6	29.622353	0.000673	29.621680	29.621688	-0.000008
21	10	4	6	10	3	7	27.545295	0.000388	27.544907	27.544940	-0.000033
22	10	2	8	10	1	9	30.034126	0.003633	30.030494	30.030484	0.000010
23	11	4	7	11	3	8	25.920566	0.000492	25.920074	25.920082	-0.000008
24	11	3	8	11	2	9	23.948796	0.003388	23.945408	23.945406	0.000002
25	11	2	9	11	1	10	35.841907	0.004830	35.837077	35.837097	-0.000020
26	12	4	8	12	3	9	25.230001	0.001267	25.228734	25.228727	0.000007
27	12	3	9	12	2	10	28.238621	0.005483	28.233138	28.233147	-0.000009
28	13	5	8	13	4	9	35.714740	0.000018	35.714722	35.714712	0.000010
29	13	4	9	13	3	10	25.837241	0.002953	25.834287	25.834291	-0.000004
30	14	5	9	14	4	10	33.269063	-0.000213	33.269277	33.269288	-0.000011
31	14	4	10	14	3	11	27.953900	0.005719	27.948182	27.948200	-0.000018
32	15	5	10	15	4	11	31.577119	0.000736	31.576382	31.576387	-0.000005
33	15	4	11	15	3	12	31.623362	0.009559	31.613802	31.613789	0.000013
34	16	5	11	16	4	12	31.120774	0.003290	31.117484	31.117498	-0.000014
35	17	5	12	17	4	13	32.226700	0.007700	32.219000	32.219007	-0.000007
36	18	5	13	18	4	14	35.041147	0.013981	35.027166	35.027165	0.000001
37	19	6	13	19	5	14	37.023595	0.001750	37.021846	37.021834	0.000012
38	20	6	14	20	5	15	36.988019	0.008036	36.979983	36.979969	0.000014

Summe der quadratischen Defekte  $0.11043 \cdot 10^{-7}$ ; Standardabweichung 0.000019 $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ *b*-Übergänge

1	13	4	9	13	3	10	26.232427	3.710	26.228717	26.228743	-0.000026
2	14	4	10	14	3	11	29.001135	6.827	28.994308	28.994329	-0.000021
3	15	5	10	15	4	11	30.978998	1.668	30.977330	30.977315	0.000015
4	16	5	11	16	4	12	31.171749	4.904	31.166845	31.166854	-0.000009
5	17	5	12	17	4	13	33.096615	10.057	33.086558	33.086540	0.000018
6	18	5	13	18	4	14	36.814740	16.980	36.797760	36.797746	0.000014
7	19	6	13	19	5	14	36.515409	4.688	36.510721	36.510720	0.000001

Summe der quadratischen Fehler  $0.19635 \cdot 10^{-8}$ ; Standardabweichung 0.000020

Linien ergaben sich große  $t(\Delta\nu)$ -Werte, die für eine Student-Verteilung unwahrscheinlich waren. Bei einer Überprüfung dieser Linien zeigten sich für die Schwerpunktfrequenzen Fehler der oben beschriebenen Art.

Vor und nach der Korrektur bzw. Eliminierung der fehlerhaften Linien wurden mehrere Anpassungsrechnungen für die Spektren mit unterschiedlicher Linienauswahl (verschiedene Stichproben) durchgeführt. Keine der Stichproben enthielt dabei Linien der anderen. Vor der Korrektur waren die Anpaßparameter (spektroskopische Konstanten) stärker von der Linienauswahl abhängig als danach. In manchen Fällen überdeckten sich 95%ige Konfi-

denzintervalle nicht mehr. Diese Widersprüchlichkeit scheint auf der Nichtnormalverteilung der Schwerpunktsfrequenzen zu beruhen, denn nach der Korrektur überdecken sich die Konfidenzintervalle. Dies gilt natürlich nur bis zu einer gewissen Rotationsquantenzahl  $J$ . Als fehlerstatistisch sinnvolles Ergebnis zeigt sich, daß die Standardabweichungen der Anpaßparameter, bzw. die entsprechenden Konfidenzintervalle als Fehlerangabe ihre Gültigkeit haben, wenn keine systematischen Meßfehler der Schwerpunktsfrequenzen vorliegen.

2. Die 2. Fehlerquelle, die eine genauere Bestimmung der Molekülkonstanten bereitstellt, ist ein Modellfehler, d. h. die Unzulänglichkeit von Formel

(1). Mit zunehmenden Rotationsquantenzahlen machen sich nämlich zwei Vernachlässigungen immer stärker bemerkbar:

Zum einen die Störungsrechnung 1. Ordnung, mit der der Zentrifugalverzerrungsterm im Energieoperator behandelt wird und zum anderen die Vernachlässigung höherer Terme in den Drehimpulskomponenten. Nach Untersuchungen von Pierce, Di Cianni und Jackson<sup>5</sup> an  $OF_2$  sind die Fehler für beide Vernachlässigungen von gleicher Größenordnung, so daß eine Erstellung der Energie in der nichtstarren Kreiselbasis ohne Berücksichtigung von zumindest  $P^6$ -Termen wenig sinnvoll wäre. Die angenommenen Modellfehler (Störungsrechnung 1. Ordnung und Vernachlässigung höherer Terme in den Drehimpulskomponenten) lassen erwarten, daß sie mit zunehmender Rotationsquantenzahl in Erscheinung treten. Um aufzudecken, ab welchen Rotationsquantenzahlen diese Modellfehler beim CSFCI eine Vorhersage von Übergängen innerhalb ihrer Meßgenauigkeit vereiteln, wurden verschiedene Anpassungsrechnungen durchgeführt. Ausgehend von Übergängen bis  $J = 10$  wurden in mehreren Anpaßrechnungen sukzessive Linien mit höherer Rotationsquantenzahl hinzugenommen. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Rotationsquantenzahl die berechneten Frequenzen immer mehr von ihrem Meßwert abweichen, auch wenn sie in der Anpassungsrechnung

enthalten sind. Gleichzeitig verschlechtert sich auch die Vorhersage der Übergänge zwischen tieferen Rotationsquantenzahlen. Aus dem Verhalten der geschätzten Standardabweichungen der einzelnen Stichproben kann nun festgestellt werden, ab welcher Rotationsquantenzahl die  $P^4$ -Rechnung die Ergebnisse verfälscht. Hierzu vergleicht man die geschätzten Standardabweichungen der Meßwerte verschiedener Stichproben miteinander. Aus den geschätzten Standardabweichungen kann man ein Konfidenzintervall konstruieren, innerhalb dessen die tatsächliche Standardabweichung mit einer Wahrscheinlichkeit von z. B. 96% liegt. Überdecken sich für zwei Stichproben diese Konfidenzintervalle nicht mehr, so muß man Modellfehler in Betracht ziehen, vorausgesetzt es liegen keine groben Meßfehler vor. In Diagramm 1 ist für die Stichprobe ein 96-proz. Konfidenzintervall für die Standardabweichung der Messung angegeben. Die Kreuze innerhalb der Intervalle geben den Wert der aus der einzelnen Stichprobe geschätzten Standardabweichung an. Als Kennzeichnung für die einzelnen Anpassungsrechnungen steht an der Abszisse die höchste Rotationsquantenzahl und am Konfidenzintervall die Anzahl der verwendeten Linien.

Nach der Elimination der fehlerhaften Linien zeigte sich, daß der Standardfehler der Messung innerhalb seines 96-proz. Konfidenzintervalls weder

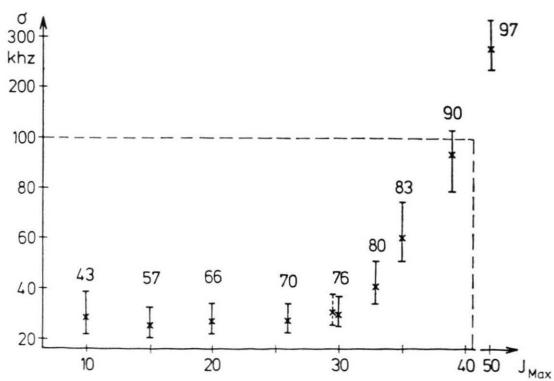


Diagramm 1. Standardabweichung der gemessenen Frequenzen in Abhängigkeit von der Linienauswahl. Als Kennzeichnung für den jeweiligen Liniensatz steht an der Abszisse die höchste Rotationsquantenzahl  $J_{\text{Max}}$  der für die Anpassungsrechnung verwendeten Linien. An den Fehlerschranken steht die Anzahl dieser Linien. In jeder Anpassungsrechnung sind alle Übergänge der vorhergehenden enthalten. Die Fehlerschranken bedeuten 96-proz. Konfidenzintervalle.

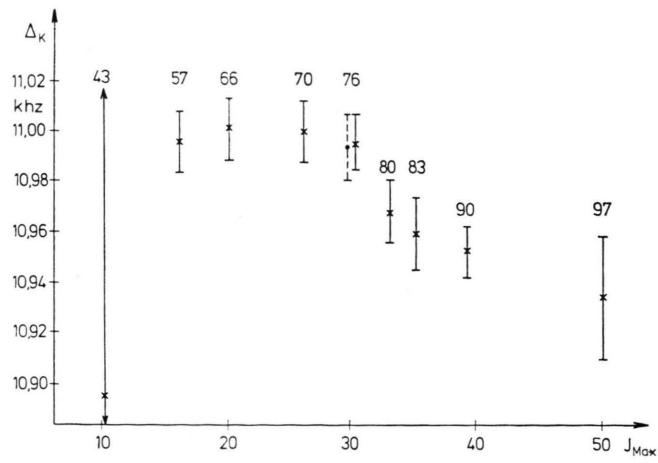


Diagramm 2. Zentrifugalverzerrungskonstante  $\Delta_K$  in Abhängigkeit von der Linienauswahl. Die Fehlerbalken bedeuten 95-proz. Konfidenzintervalle. Es handelt sich hier um die gleichen Stichproben wie in Diagramm 1.

von der Anzahl der verwendeten Linien, noch von den Rotationsquantenzahlen abhängt, wenn nur Linien unter  $J = 30$  verwendet werden. Sein Wert von etwa 30 kHz entspricht auch der vermuteten mittleren Bestimmungsgenauigkeit der Schwerpunktfrquenz einer Linie. Wenn man für die Übergänge über  $J = 30$  grobe Meßfehler oder Fehler in der Bestimmung der Schwerpunktfrquenz ausschließt – letztere Fehlerquelle ist bei  $J > 30$  ziemlich unwahrscheinlich, da die Übergänge nur noch Doublets liefern, deren Mittelpunkt auf mindestens 10 kHz genau die Schwerpunktfrquenz angibt – dann deutet der anwachsende Standardfehler auf die Unzulänglichkeit des Modells hin, Übergänge zwischen diesen hohen Rotationsquantenzahlen zu beschreiben. Dies äußert sich z. B. auch in dem Anpaßparameter  $\Delta_K$  (Diagramm 2) für den sich 95-proz. Konfidenzintervalle ab  $J = 30$  teilweise nicht mehr überdecken. Ähnliches Verhalten zeigen auch die anderen Anpaßparameter sowie die Standardabweichungen verschiedener Stichproben und die daraus erhaltenen Anpaßparameter von  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ . Das Eintreten von Modellfehlern kann man nun nicht einfach umgehen, indem man nur Linien mit niederen Rotationsquantenzahlen in einer Anpassungsrechnung verwendet, denn sie liefern zu den Zentrifugalverzerrungskonstanten praktisch nur wenig Information. Setzt man gleiche Meßgenauigkeit der Linien voraus, so hängt die Bestimmungsgenauigkeit der Anpaßparameter von der Jakobi-Matrix  $\partial\nu/\partial\tau$  ab, deren Elemente mit zunehmendem  $J$  für gleiche Serien ansteigen; weiterhin von den zwischen den Bestimmungsgleichungen bestehenden Korrelationen, die sich mit zunehmendem  $J$  verstärken.

Die Auswahl der Linien mit dem größten Informationsgehalt zur Bestimmung der Anpaßparameter geschah nach der von Kirchhoff vorgeschlagenen Methode. Es wurden für alle Linien, die aufgrund ihrer Intensität noch meßbar sind, die geschätzten Standardfehler vorausberechnet und die Linien, für die sich die größten Standardfehler ergaben, gemessen und in einer neuen Anpassungsrechnung zusammen mit den zuvor gemessenen Linien verwendet.

Eine Berechnung der geschätzten Standardfehler aller meßbaren Übergangsfrequenzen, auch die der nicht gemessenen und nur berechneten (extrapolierten) Frequenzen, zeigte, daß diese Standardfehler aller, auch der extrapolierten Frequenzen, unter dem geschätzten Standardfehler der Messung liegt, der für  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  30 kHz, für  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  39 kHz, für

$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  19 kHz und für  $^{13}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  20 kHz beträgt. Damit sind die Informationen, die die Spektren der vier Isotope liefern, hinlänglich ausgeschöpft. Für die Isotope  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  und  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  gilt dies natürlich nur bis zu Übergängen zwischen Rotationsquantenzahlen von etwa 30 und für  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  sowie  $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  nur bis zu Übergängen zwischen  $J = 20$ , da für diese beiden Isotope über 20 keine Übergänge mehr sichtbar gemacht werden konnten.

Nebenbei seien noch andere Fehlerquellen erwähnt, die jedoch neben den hier untersuchten keine Rolle spielen: Die Ungenauigkeit der Planaritätsbedingung (2) aufgrund der Verwendung von effektiven Rotationskonstanten und Rundungsfehler bei der Erstellung und Lösung des Normalgleichungssystems. Um festzustellen ob die verwendete Planaritätsbedingung unzulässig ist, wurde eine Anpassungsrechnung unter Freigabe aller 5 Zentrifugalverzerrungskonstanten durchgeführt. Es ergab sich aber keine Verkleinerung der geschätzten Standardabweichungen der Meßwerte und kaum eine Veränderung an den Anpaßparametern (Diagramm 1 und 2 unterbrochen angegebene Konfidenzintervalle). Eine Verkleinerung wäre ein Hinweis für eine unzulässige Näherung der Planaritätsbedingung gewesen. Erwartungsgemäß zeigten sich aber stärkere Korrelationen und damit eine Vergrößerung der 95-proz. Konfidenzintervalle für die Anpaßparameter. Rundungsfehler dürften nach den Erfahrungen von Typke und Kirchhoff auf die Anpaßparameter keine Auswirkungen haben, da die von diesen Autoren aufgezeigten Hinweise (Verwendung von Formel (1), Rechnen mit doppelter Genauigkeit, Verwendung von der dem Molekül angepaßten I<sup>r</sup>-Darstellung und „scaling“ des Normalgleichungssystems) eingehalten wurden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Informationen, die das Spektrum zur Molekülkonstantenbestimmung liefert, maximal ausgeschöpft worden sind. Die hierfür hinreichende Bedingung – der geschätzte Standardfehler der Meßwerte darf von den geschätzten Standardfehlern der Frequenzen extrapoliert Übergänge nicht überschritten werden – ist für alle Isotope erfüllt. Die erhaltenen Ergebnisse sind nicht durch Effekte höherer Ordnung verfälscht, da diese erst bei Rotationsquantenzahlen über 30 eine Rolle spielen, wie die Standardfehler der Messungen in Diagramm 1 zeigen. Weiterhin dürften keine systematischen Meßfehler der Schwer-

Tab. 3. Quadrupolkopplungskonstanten (MHz) im Trägheitshauptachsensystem  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und im Bindungsachsensystem  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  mit zugehörigen geschätzten Standardfehlern.

	$^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$
$\chi_{aa}$	$-51,298 \pm 0,042$	$-41,566 \pm 0,052$	$-49,893 \pm 0,068$
$\chi_{bb}$	$23,587 \pm 0,058$	$19,544 \pm 0,068$	$22,087 \pm 0,131$
$\chi_{cc}$	$27,711 \pm 0,052$	$22,021 \pm 0,071$	$27,806 \pm 0,120$
*	$25,487^\circ$	$24,488^\circ$	$26,443^\circ$
$\chi_\alpha$	$-73,320 \pm 0,064$	$-57,751 \pm 0,076$	$-73,546 \pm 0,109$
$\chi_\beta$	$45,609 \pm 0,081$	$35,729 \pm 0,094$	$45,740 \pm 0,179$
$\chi_\gamma$	$27,711 \pm 0,052$	$22,021 \pm 0,071$	$27,806 \pm 0,120$
**	0,24410	0,23736	0,24385

\* Winkel zwischen der Hauptträgheitsachse  $a$  und der CCl-Achse. \*\* Asymmetrieparameter.

punktfrequenzen vorliegen, da diese nach dem  $t(\Delta\nu)$ -Kriterium eliminiert wurden. Die „gemessenen“  $r_0$ -Frequenzen sind zusammen mit den berechneten Werten in Tab. 2 zusammengestellt. Eine Frequenztabelle für die einzelnen Multiplettlinien kann bei den Autoren angefordert werden.

### Quadrupolkopplungskonstanten

Aus Übergängen zwischen niederen Rotationsquantenzahlen wurden mit einer Anpassungsrechnung die Diagonalelemente des jeweiligen Quadrupolkopplungstensors im Trägheitsachsensystem für die drei Isotope  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{19}\text{F}^{37}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}$  ermittelt, siehe Tabelle 3.

Die hierzu verwendete Störungsrechnung 1. Ordnung liefert bekanntlich nur die Diagonalelemente  $\chi_{aa}$  und  $\chi_{bb}$ . Folgt man der üblichen Annahme, daß eine Achse des Quadrupolhauptachsensystems mit der CCl-Bindungsrichtung zusammenfällt, dann läßt sich der Tensor leicht, auch ohne Kenntnis der Außendiagonalelemente  $\chi_{ab}$  und  $\chi_{ac}$ , in sein Quadrupolhauptachsensystem  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  drehen, indem man die  $a$ -Achse durch Drehung um die  $c$ -Achse (Achse senkrecht zur Molekülebene) mit der CCl-Bindung zur Deckung bringt. Die Diagonalelemente des Quadrupolkopplungstensors im Trägheitshauptachsensystem und im Quadrupolhauptachsensystem sind mit den zugehörigen geschätzten Standardfehlern in Tab. 3 angegeben. Die Werte der Quadrupolkopplungskonstanten der beiden Isotope  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  und  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  rechtfertigen nachträglich die gemachte Annahme über die Lage des Quadrupolhauptachsensystems. Da sie praktisch innerhalb ihrer geschätzten Standardfehlergrenzen übereinstimmen, hätte sich bei Bestimmung des Quadrupolhauptachsensystems nach der Isotopensubstitutionsmethode  $^{13}$  innerhalb der Fehlergrenzen der so bestimmten

Achsenlage auch kein anderes Quadrupolhauptachsensystem ergeben als das Bindungsachsensystem.

Die geschätzten Standardfehler der Quadrupolkopplungstensoren im Trägheitshauptachsensystem sind nicht ganz zuverlässig, denn die geschätzten Standardfehler der Meßwerte, die erfahrungsgemäß unter 30 kHz liegen sollten, betragen für  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  65 kHz, für  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  49 kHz und für  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  26 kHz. Für die Standardabweichungen ergeben sich daraus die 80-proz. Konfidenzintervalle  $53 \text{ kHz} < \sigma(^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}) < 85 \text{ kHz}$ ,  $38 \text{ kHz} < \sigma(^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}) < 69 \text{ kHz}$  und  $20 \text{ kHz} < \sigma(^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}) < 38 \text{ kHz}$ . Das Nichtüberdecken der Konfidenzintervalle läßt nun wie im vorigen Kapitel den Schluß zu, daß entweder systematische Meßfehler für die ersten beiden Isotope vorliegen oder Modellfehler. Die Spektren wurden daraufhin nochmals durchgesehen, ergaben aber keine Anhaltspunkte für falsch vermessene Linien. Bezeichnenderweise hat gerade  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ , dessen gemessene Linien besonders weit aufgespalten sind, die größte Standardabweichung. Dies läßt vermuten, daß die verwendete Störungsrechnung 1. Ordnung für die Quadrupolkopplung nicht mehr ganz ausreichend ist.

Die Fehler der Quadrupolkopplungstensoren im Bindungsachsensystem hängen neben den Standardfehlern von  $\chi_{aa}$  und  $\chi_{bb}$  und deren Korrelationen auch vom Fehler des Drehwinkels  $\varphi$ , dem Winkel zwischen der  $a$ - und CCl-Achse, ab. Nachdem aus den vorliegenden Rotationskonstanten drei verschiedene  $r_0$ -Strukturen erhältlich sind, ergeben sich auch drei verschiedene Drehwinkel, die sich bis zu  $0,15^\circ$  voneinander unterscheiden. Wegen dieser Inkonsistenz der  $r_0$ -Struktur ergibt sich z. B. für  $\chi_\alpha$  ein Fehler von 0,4 MHz, der beträchtlich über den in Tab. 3 angegebenen geschätzten Standardfehlern liegt.

Das Verhältnis der Quadrupolmomente der Isotope  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  stimmt trotzdem sehr gut mit

dem Literaturwert überein<sup>14</sup>. Aus den fehlergewichteten Quadrupolkopplungskonstanten von  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  und  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  zusammen mit  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  ergibt sich für diesen Wert 1,269 (Literaturwert 1,2688).

Um die CCl-Achse liegt eine Ladungsverteilung vor, die stark von der Rotationssymmetrie abweicht. Der Asymmetrieparameter  $\eta = (\chi_\beta - \chi_\gamma)/\chi_a$ , der ein Maß für diese Abweichung darstellt, beträgt für  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$   $0,244 \pm 0,002$ . Der Fehler von  $\eta$  ergibt sich aus dem oben angenommenen Drehwinkel Fehler, der auch auf diese Größe den größten Einfluß hat.

Ein Vergleich des Asymmetrieparameters mit dem von Vinylchlorid, Difluor-Vinylchlorid und Acetylchlorid zeigt, daß praktisch kein Unterschied besteht, d. h. daß in CSFCl eine ähnliche Wechselwirkung der  $p$ -Elektronen des Chloratoms mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der CO- bzw. CS-Bindung eintritt, wie in den genannten Verbindungen, wie dies folgende Zusammenstellung (Tab. 4) zeigt.

Tab. 4.

		Asymmetrieparameter $\eta$	Proz. Doppelbindungscharakter
a	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Cl}$	0,14	6,1%
b	$\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Cl}$	0,20	10,6%
c	$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	0,27	9,8%
d	$\text{S}=\text{C}(\text{F})\text{Cl}$	0,24	10,8%

a D. Kivelson et al., J. Chem. Phys. **32**, 205 [1960].

b D. R. Jenkins u. T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc. **55**, 1473 [1959].

c K. M. Sunott, J. Chem. Phys. **34**, 851 [1961].

d diese Arbeit.

### Die $r_0$ - und $r_s$ -Struktur

Für die Strukturbestimmung stehen die Rotationskonstanten von 4 Isotopen zur Verfügung. Da von  $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  jedoch nur 7 Linien gemessen werden konnten, ist die Zuordnung dieser Linien nicht ganz so gut gesichert, wie bei den übrigen Isotopen. Um auszuschließen, daß es sich nicht um Linien angeeregter Schwingungszustände handelt, oder einfach um eine zufällig zusammenfassende Linienkombination, wären weitere Messungen erforderlich. Die Strukturdaten in Tab. 5 wurden deshalb nur mit

Tab. 5. Vollständige  $r_0$ - und partielle  $r_s$ -Struktur von CSFCl mit Standardfehlern; Einheiten in Å bzw. Grad.

	$r_0$ [Å]		$r_s$ [Å]
	aus <i>A, B, C</i>	aus <i>A, B</i>	
CS	$1,559 \pm 0,081$	$1,5955 \pm 0,0008$	1,6565
CF	$1,389 \pm 0,078$	$1,3265 \pm 0,0008$	
CCl	$1,702 \pm 0,085$	$1,7153 \pm 0,0008$	1,6426
	$\nabla$ [Grad]		
SCF	$122,3 \pm 6,2$	$123,821 \pm 0,065$	
SCCl	$130,6 \pm 4,7$	$127,118 \pm 0,045$	127,923

den Rotationskonstanten der 3 Isotopenmoleküle  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  und  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  bestimmt.

Mit einem Rechenprogramm VT 12 (Autor V. Typke) wurden die 3 Abstände und 2 in der Ebene liegende Winkel an alle effektiven Rotationskonstanten der 3 Isotope nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt. Der 6. Strukturparameter, der Winkel zwischen dem C – S-Abstand und der Ebene, die von CFCl aufgespannt wird, wurde  $180^\circ$  gesetzt und damit die Planarität des Moleküls erzwungen. Infolge des Trägheitsdefektes kann natürlich keine Struktur gefunden werden, wofür die berechneten Rotationskonstanten von den gemessenen um weniger als die Größe des Trägheitsdefektes abweichen. Deshalb weist das Ergebnis sehr große Standardfehler auf.

Wegen des Trägheitsdefektes paßten wir die Struktur zweckmäßigerweise nur an 2 Rotationskonstanten je Isotop an, wodurch sich i. a. der Standardfehler verkleinerte. In der 2. Reihe der Tabelle ist die Struktur angegeben, die sich aus einer Anpassung an die Rotationskonstanten *A* und *B* ergibt. Die Wahl dieser beiden Konstanten ist willkürlich. Es wurden auch Anpassungsrechnungen an *A* und *C*, bzw. *B* und *C* durchgeführt, die etwas andere  $r_0$ -Strukturen ergaben. Diese unterscheiden sich jedoch von der ersten in den Abständen nur bis zu  $0,009 \text{ \AA}$  und in den Winkeln bis zu  $0,36^\circ$ . Für diese beiden Rechnungen ergaben sich dabei jedoch größere Standardfehler der Strukturparameter, so daß alle drei Strukturen innerhalb der Standardfehler übereinstimmen.

Weiterhin wurden Anpassungsrechnungen mit den Rotationskonstanten *A* und *B* der Isotope  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ , bzw.  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  versucht. In diesen Fällen ergaben sich aber keine stabilen Lö-

sungen. Es wäre, nach der von Lees<sup>15</sup> vorgeschlagenen Methode, zu untersuchen, ob das Isotop  $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  zur Strukturbestimmung überhaupt geeignet ist.

Für das Chlor- und das Schwefelatom konnten die kartesischen Koordinaten der  $r_s$ -Struktur bestimmt

werden und damit der  $r_s$ -Abstand zwischen diesen beiden Kernen. Auch die Koordinaten des Kohlenstoffkernes sind bestimmbar. Die daraus erhaltenen Abstände CS und CCl weichen wegen der Schwerpunkttnähe des C-Kernes erwartungsgemäß von der  $r_0$ -Struktur ab.

- <sup>1</sup> A. Haberl, Diplomarbeit, Ulm 1970; A. Haberl, J. Haase u. W. Zeil, unveröffentlicht.
- <sup>2</sup> K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. **44**, 906 [1966].
- <sup>3</sup> K. Kuchitsu, T. Fukuyama u. Y. Morino, J. Mol. Structure **4**, 41 [1969].
- <sup>4</sup> D. C. Moule u. C. R. Subramaniam, Can. J. Chem. **47**, 1011 [1969].
- <sup>5</sup> L. Pierce, N. Di Cianni u. R. H. Jackson, J. Chem. Phys. **38**, 730 [1963].
- <sup>6</sup> W. H. Kirchhoff, J. Mol. Spectry **41**, 333 [1972].
- <sup>7</sup> A. Haas u. W. Kluge, Chem. Ber. **101**, 2617 [1968].
- <sup>8</sup> J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **46**, 1935 [1967].
- <sup>9</sup> J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **45**, 1360 [1966].
- <sup>10</sup> V. Typke, Z. Naturforsch. **26 a**, 1775 [1971].
- <sup>11</sup> J. H. Carpenter, J. Mol. Spectry **50**, 182 [1974].
- <sup>12</sup> H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **23 a**, 540 [1968].
- <sup>13</sup> J. E. Wollrab, Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, New York-London 1967, S. 129.
- <sup>14</sup> W. Gordy u. R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, Part II, John Wiley & Sons, New York 1970.
- <sup>15</sup> R. M. Lees, J. Mol. Spectry **33**, 124 [1970].