

# Strukturbestimmung von Chlorfluorthiocarbonyl durch Elektronenbeugung<sup>\*, \*\*</sup>

F. Gleisberg, A. Haberl und W. Zeil

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 549–553 [1975]; eingegangen am 4. Februar 1975)

In Memoriam Professor Dr. J. Haase

*The Structure of Thiocarbonyl-chloro-fluoride as determined by Gas-Electron-Diffraction*

Gas electron diffraction (GED) intensities of CSFCl were measured and resulted in an  $r_a$ -structure of this molecule. An  $r_{av}$ -structure was obtained by combining our GED-data and the rotational constants reported by Kohrmann and Zeil. Both structures were found to be consistent within their uncertainties. The planar structure of CSFCl has been confirmed. A least squares analysis resulted in the following  $r_g$ -distances and bond angles:  $r(\text{C}-\text{Cl}) = 1.7178 \pm 0.0009 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C}=\text{S}) = 1.5931 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C}-\text{F}) = 1.3387 \pm 0.0014 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{S}=\text{C}-\text{Cl}) = 127.28 \pm 0.09^\circ$ ,  $\angle(\text{S}=\text{C}-\text{F}) = 123.58 \pm 0.12^\circ$ .

Inclusion of rotational constants into the GED-analysis allowed an experimental determination of all mean square amplitudes (MSA). We have used the valence force constants obtained by Kohrmann to evaluate the MSA theoretically. Qualitative agreement was found between the theoretical and experimental values of the MSA.

Die Struktur des Moleküls CSFCl war erstmals 1969 von Haase, Haberl und Zeil<sup>2</sup> mit Hilfe der Elektronenbeugung (EB) an Gasen bestimmt worden. Da in der Zwischenzeit ausführliche Untersuchungen der Schwingungs-<sup>1, 3</sup> und Rotationspektren<sup>1</sup> vorliegen, haben wir eine erneute EB-Analyse unter Einschluß dieser Informationen für sinnvoll gehalten. Insbesondere kam es uns auf einen am Beispiel CSFCl durchgeführten Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Strukturen<sup>4</sup> ( $r_a$ ,  $r_{av}$ ,  $r_z$ ) an.

## 1. Experimentelles

Die verwendete Probe des CSFCl wurde von Haas<sup>5</sup> zur Verfügung gestellt. Mit dem Gasdiffraktograph<sup>6</sup> KD-G 2 wurden bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV bei 2 Kameralängen (500 bzw. 250 mm) jeweils 3 photographische Aufnahmen gemacht. Die Wellenlänge  $\lambda$  der gestreuten Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an kristallinem ZnO zu  $\lambda = 0,04915 \pm 0,00002 \text{ \AA}$  (500 mm) und  $\lambda = 0,4924 \pm 0,00001 \text{ \AA}$  bestimmt.

Der Siedepunkt von CSFCl liegt bei 9 °C. Um den erforderlichen Druck von etwa 10 Torr im Substanzgefäß zu erhalten, wurde die Probe bei –50 °C gehalten. Die Temperatur der durch einen Ölumlauf heizbaren Düse war auf 30 °C eingestellt.

\* Eine komplette Liste der experimentellen Intensitäts- und Untergrunddaten wird auf Anforderung zugesandt durch F. Gleisberg, Abteilung für Theoretische Physik II der Universität Ulm, D-7900 Ulm, Oberer Eselsberg.

Die Lichtdurchlässigkeiten der Photoplatten wurden auf einem automatischen Mikrophotometer bei langsam über einen Winkelbereich von 120° rotierender Platte in radialen Schrittweiten von 0,1 mm gemessen und über ein Digitalvoltmeter integriert und ausgedruckt. Der verwendete Sektor hatte s<sup>3</sup>-Form. Bei der Umrechnung der gemessenen Schwärzungen in Intensitäten wurde die durch Argonbeugung numerisch ermittelte Sektorfunktion herangezogen<sup>7</sup>.

## 2. Auswertung der Aufnahmen

Die verwendeten Formeln für die theoretische molekulare Intensitätsfunktion sowie für die Gewinnung der Radialverteilungsfunktion (RVF) sind mit den Zitaten der Originalarbeiten in dem Übersichtsreferat von Zeil<sup>8</sup> zu finden.

Durch Interpolation der geglätteten Intensitätskurven wurden in Schrittweiten  $\Delta s = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  die experimentellen totalen Intensitäten festgelegt. Sie liegen im  $s$ -Bereich von 1,4–15,8  $\text{\AA}^{-1}$  (500 mm) und von 6,0–34,0  $\text{\AA}^{-1}$  (250 mm). Die Untergrundkurven wurden von Hand gezeichnet. Durch die Bedingung, daß die RVF in den Bereichen  $0 \leq r \leq 0,8 \text{ \AA}$  sowie  $r \geq 3,5 \text{ \AA}$  keine Fluktuationen mehr aufweisen dürfen, wurde eine Untergrundkorrektur erzeugt und anschließend von Hand geglättet.

\*\* Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, D-74000 Tübingen, Auf der Morgenstelle 8.



tet. Bei gleichzeitiger Modellverbesserung ergaben sich nach mehrmaligem Durchlaufen dieses Verfahrens stabile Untergrundkurven, die zur Berechnung der modifizierten molekularen Intensitäten verwendet wurden. Bei der anschließenden Anpassung der Modellparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Intensitätswerte im Bereich  $4,0 \leq s \leq 32,0 \text{ \AA}^{-1}$  mit dem Gewicht 1 versehen, außerhalb desselben mit exponentiell gegen 0,25 am unteren und gegen 0,1 am oberen Ende abfallenden Gewichten. Die für das Bilden einer gemeinsamen Intensitätsfunktion erforderlichen Skalenfaktoren wurden bei jedem Iterationsschritt durch Skalieren auf die theoretische  $s \cdot M(s)$ -Kurve berechnet. Keiner der 6 Skalenfaktoren weicht um mehr als 10% vom Wert 1 ab.

Betrag und Phase der komplexen Streufaktoren wurden nach Haase<sup>9</sup> berechnet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Schwingungsamplituden und Korrekturen an der $r_s$ -Struktur

Die Schwingungsamplituden sowie die Korrekturen für den „shrinkage“-Effekt wurden mit Hilfe der von Kohrmann und Zeil<sup>1</sup> ermittelten Kraftkonstanten (Tab. 1) berechnet. Von den 6 Normalschwingungen des ebenen Moleküls CSFCl fallen 5 in die Rasse  $A'$  und 1 in die Rasse  $A''$ . Da die Molekülebene mit der Spiegelebene – dem einzigen Symmetrieelement der Punktgruppe  $C_s$  – zusammenfällt, liegen die 5  $A'$ -Schwingungen in der Molekülebene (in-plane), während die  $A''$ -Schwingung senkrecht zu dieser Ebene (out-of-plane) verläuft. Die in Tab. 1 angegebenen inneren Verschiebungskoordinaten stellen somit gleichzeitig Symmetriekoordinaten dar, d. h. die  $F^R$ -Matrix zeigt schon die Blockstruktur  $A'$  ( $5 \times 5$ ) und  $A''$  ( $1 \times 1$ ).

Tab. 1. Kraftfeld für CSFCl in inneren Verschiebungskoordinaten ( $F^R$ -Matrix). Einheiten:  $\text{mdyn/\AA}$ ,  $F_{66}$  in  $\text{mdyn/rad}$ .  $\Delta\gamma$  ist der Winkel zwischen  $r(\text{C-Cl})$  und der Ebene (C, S, F).

	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$
$R_1 = \Delta r(\text{C}=\text{S})$	7,064	0,696	0,643	0,374	0,264	0
$R_2 = \Delta r(\text{C}-\text{F})$		5,642	0,768	0,337	0	0
$R_3 = \Delta r(\text{C}-\text{Cl})$			3,612	0	0,274	0
$R_4 = \Delta r(\text{C}-\text{F}) \cdot \Delta\alpha(\text{S}, \text{F})$				0,610	0	0
$R_5 = r(\text{C}-\text{Cl}) \cdot \Delta\alpha(\text{S}, \text{Cl})$					0,272	0
$R_6 = \Delta\gamma$						0,441

Wegen der Skalierung der Winkelkoordinaten  $R_4$  und  $R_5$  mußte diese  $F^R$ -Matrix nach einem von Overend und Scherer<sup>10</sup> angegebenen Verfahren transformiert werden, um die bei den Winkeldeformationen der in-plane Schwingungen auftretende Redundanz

$$\begin{aligned} \Delta\alpha(\text{S}=\text{C}-\text{F}) + \Delta\alpha(\text{Cl}-\text{C}-\text{F}) \\ + \Delta\alpha(\text{S}=\text{C}-\text{Cl}) = 0 \end{aligned}$$

korrekt zu behandeln<sup>2</sup>.

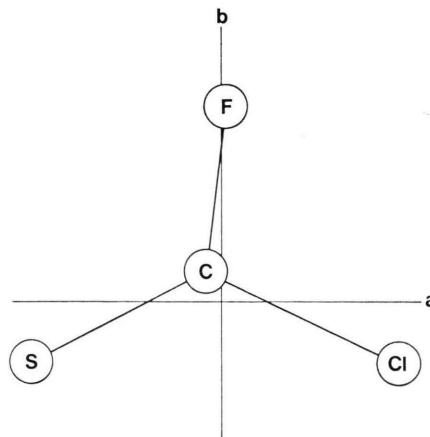


Abb. 1. CSFCl (planar,  $C_s$ -Symmetrie) mit seinen  $a$ - und  $b$ -Hauptträgheitsachsen.

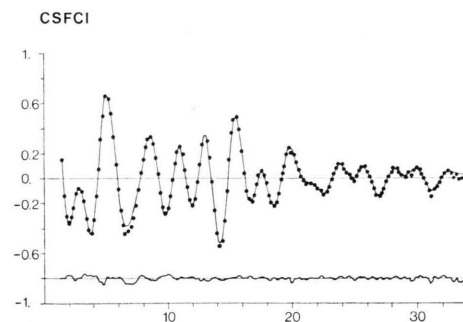


Abb. 2. Molekulare Intensitätskurve  $s \cdot M(s)$  von CSFCl. Die experimentellen Werte sind durch Punkte gekennzeichnet. Die Differenzkurve unten im Bild ist im gleichen Maßstab wie  $s \cdot M(s)$  gezeichnet. Auf der Abszisse sind  $s$ -Werte in  $\text{\AA}^{-1}$  aufgetragen.

Die berechneten Schwingungsamplituden sind neben den experimentell ermittelten in Tab. 2 aufgeführt. Bei der Bestimmung der Schwingungsamplituden stellte sich heraus, daß die (C–F) Amplitude bei der Anpassung Schwierigkeiten bereitet. Wie aus RVF (Abb. 3) zu ersehen, liegt das zu  $r(\text{C}-\text{F})$  gehörende Maximum am nächsten bei dem auf Untergrundunsicherheiten am empfindlich-

	theor. *	exp. aus $r_a$	exp. aus $r_{av}$	$r_a - r_a^0$
$l(C-Cl)$	0,0499	$0,0483 \pm 0,0023$	$0,0469 \pm 0,0019$	0,0006
$l(C=S)$	0,0411	$0,0419 \pm 0,0021$	$0,0395 \pm 0,0019$	0,0007
$l(C-F)$	0,0459	0,0459 fix	$0,0541 \pm 0,0016$	0,0008
$l(Cl..S)$	0,0593	$0,0624 \pm 0,0009$	$0,0644 \pm 0,0008$	-0,0011
$l(Cl..F)$	0,0592	$0,0546 \pm 0,0039$	$0,0612 \pm 0,0017$	-0,0011
$l(S..F)$	0,0548	$0,0503 \pm 0,0039$	$0,0616 \pm 0,0018$	-0,0008

\* berechnet bei  $T=303$  K.

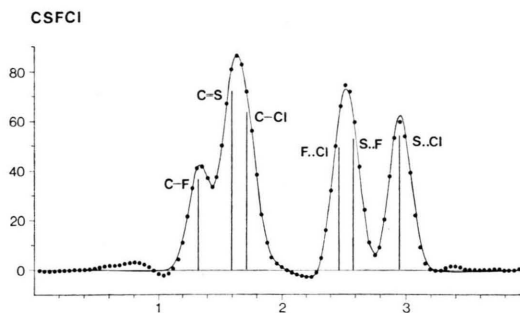


Abb. 3. Radialverteilungsfunktion (RVF) von CSFCl. Auf der Abszisse sind Abstände in Å aufgetragen. Die Lage der einzelnen Maxima sowie die zugehörigen Atompaares wurden zusätzlich eingezeichnet.

sten reagierenden Bereich zwischen 0 und 1 Å. Da bei der  $r_a$ -Strukturbestimmung aus Konvergenzgründen ohnehin eine Amplitude festgehalten werden mußte, wurde hier  $l(C-F) = 0,0459$  Å (berechneter Wert) gesetzt. Im Falle der  $r_{av}$ -Struktur, wo wegen der 6 eingebrachten RK keine Konvergenzschwierigkeiten auftraten, erhielten wir für  $l(C-F)$  einen um ca. 20% über der Theorie liegenden Wert. Wir ziehen daraus den Schluß, daß unser Verfahren zur Untergrundbestimmung bei kleinen Abständen keine genaue Anpassung der zugehörigen Amplituden erlaubt. Dieses würde in verstärktem Maße gelten, wenn Moleküle mit C-H-Abständen untersucht werden.

Tab. 3. Rotationskonstanten ( $r^2$ ) mit den zur  $r_{av}$ -Strukturbestimmung verwendeten Standardfehlern  $\delta A^z$ .

	$A^z$ (GHz)	$\delta A^z$ (MHz)	Gewicht	$A^z - A^z_{av}$ (MHz)
$^{32}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$ A	7,968087	—	—	0,11
B	3,432788	0,46	0,28	-0,09
C	2,399183	0,09	1,00	-0,03
$^{32}\text{SCF}^{37}\text{Cl}$ A	7,912456	—	—	0,43
B	3,341458	0,45	0,27	-0,09
C	2,349332	0,09	0,98	-0,01
$^{34}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$ A	7,912835	—	—	-0,33
B	3,328018	0,45	0,27	0,13
C	2,342710	0,09	0,98	0,03

Tab. 2. Berechnete und experimentell bestimmte Schwingungsamplituden sowie der berechnete Korrekturterm  $r_a - r_a^0$  in Å-Einheiten.

Was die übrigen 5 Amplituden anbelangt, so liefern  $r_a$ - und  $r_{av}$ -Strukturbestimmung keine übereinstimmenden Zahlenwerte. Wenn auch von der eingebrachten Information her den  $r_{av}$ -Amplituden größeres Gewicht zukommt, kann doch nicht gesagt werden, daß die Theorie einen der beiden Sätze besser wiedergibt.

### 3.2. Geometrische Struktur

#### 3.2.1. Auswertung der EB-Intensitäten (Bestimmung der $r_a$ -Struktur)

Die oben beschriebene experimentelle Intensitätskurve wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate analysiert. Es stellte sich heraus, daß in dem Iterationsverfahren eine Schwingungsamplitude festgehalten werden mußte, um Konvergenz zu erzielen. Dabei war es jedoch nicht erforderlich, eine der unter den überlappenden Maxima liegenden Amplituden  $l(C-Cl)$  und  $l(C=S)$  bzw.  $l(Cl..F)$  und  $l(S..F)$  zu fixieren. Wir wählten daher  $l(C-F)$ , die aus den oben diskutierten Gründen einer Bestimmung schwer zugänglich ist und hielten sie auf dem berechneten Wert fest.

Tab. 4.  $r_a$ -Struktur (EB-Intensitäten allein) in Å. Die angegebenen Winkel sind aus den  $r^0$ -Parametern berechnet.

	$r_g$	$r_a^0$
C-Cl	$1,7162 \pm 0,0015$	1,7141
C=S	$1,5940 \pm 0,0012$	1,5922
C-F	$1,3385 \pm 0,0019$	1,3377
Cl..S	$2,9615 \pm 0,0011$	$127,15^\circ$
Cl..F	$2,4802 \pm 0,0034$	$108,14^\circ$
S..F	$2,5865 \pm 0,0039$	$123,81^\circ$

In Tab. 4 sind die  $r_g$ - und die daraus berechnete  $r_a^0$ -Struktur aufgeführt. Wir geben in den Tabellen stets den normalen Standardfehler  $\sigma$  an, betrachten aber  $2\sigma$  bis  $3\sigma$  als wirkliche Unsicherheit der durch EB-Untersuchung bestimmten Parameter.

Eine stabile zweite Lösung des Iterationsverfahrens wurde gefunden für  $r_a^0(S..F) = 2,4826 \pm$

0,0067 Å und  $r_a^0(\text{Cl} \dots \text{F}) = 2,5797 \pm 0,0075$  Å (die anderen Parameter unterscheiden sich nicht signifikant von Tab. 4), was auf ein Vertauschen der Abstände S...F und Cl...F bei der ersten Lösung hinausläuft. Aus den bedeutend größeren Standardfehlern geht hervor, daß hier die Anpassung wesentlich schlechter ist, weswegen wir diese Lösung verwerfen. Wir weisen auch darauf hin, daß CSFCl nach dieser Struktur nicht mehr eben wäre: Die Winkelsumme liegt hier bei  $357,80^\circ$ .

### 3.2.2. Auswertung der EB-Intensitäten gemeinsam mit den Rotationskonstanten (RK) (Bestimmung der $r_{av}$ -Struktur)

Die effektiven RK sind von Kohrmann und Zeil<sup>1</sup> für die 3 Isotope  $^{32}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$  (Normalspezies),  $^{32}\text{SCF}^{37}\text{Cl}$  und  $^{34}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$  (mit C stets  $^{12}\text{C}$ ) bestimmt worden. Durch eine Korrektur an den effektiven Trägheitsmomenten, die sich aus elektronischen, Schwingungs- und Zentrifugalanteilen zusammensetzt, wurden die zur  $r_z$ -Struktur passenden RK  $A^z$ ,  $B^z$  und  $C^z$  erhalten. Da es bei einem starren ebenen Rotator nur zwei unabhängige Trägheitsmomente gibt, können nur zwei RK zur Anpassung herangezogen werden. Wegen ihrer größeren Genauigkeit (s. u.) wählten wir  $B^z$  und  $C^z$ .

Problematisch ist eine Fehlerabschätzung für die  $r_z$ -RK, da in die oben erwähnten Korrekturen viele ad-hoc-Annahmen eingehen. Bei unserem Anpassungsverfahren wird eine relative statistische Gewichtung der einzelnen RK durchgeführt. Wir haben dazu willkürlich die Unsicherheiten  $\delta A^z$ ,  $\delta B^z$  und  $\delta C^z$  auf 10% der Korrekturen  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$  zu den effektiven RK festgelegt und im weiteren als Standardfehler behandelt.

Die Gewichtung der RK relativ zu den EB-Intensitäten haben wir auf empirische Weise bestimmt durch die Forderung, daß die aus der  $r_a^0$ -Struktur berechneten RK  $A_{av}^z$  innerhalb der Fehler  $\delta A^z$  mit den RK  $A^z$  übereinzustimmen haben. Die Werte in

Tab. 5 wurden berechnet unter der Annahme eines relativen Gewichts von  $10^5$  der RK mit dem Gewicht 1 gegenüber einem mit dem Gewicht 1 versehenen Punkt der EB-Intensitäten.

Die bei der  $r_{av}$ -Strukturbestimmung benötigten Korrekturen  $r_a - r_a^0$  sind in Tab. 2 angegeben.

Da sowohl die EB-Intensitäten als auch die RK sehr unempfindlich gegen kleine Verschiebungen eines Atoms aus der gemeinsamen Ebene sind, war bei der Freigabe des Winkels zwischen  $r(\text{C} - \text{Cl})$  und der Ebene (S, C, F) im Iterationsverfahren keine Konvergenz zu erzielen. Das Molekül wurde daher bei der  $r_{av}$ -Bestimmung als planar behandelt.

Wenn zur Bestimmung von 5 Geometrieparametern bereits 6 mit den entsprechenden Gewichten versehene RK zur Verfügung stehen, dann erhebt sich die Frage, ob die EB-Intensitäten – außer bei der Bestimmung der Schwingungsamplituden – überhaupt noch eine Rolle spielen. Aus diesem Grunde haben wir die  $r_{av}$ -Struktur noch einmal allein mit den RK  $B^z$  und  $C^z$  der Normalspezies bestimmt. Die dabei erhaltenen Geometrieparameter (Spalte 3 von Tab. 5) stimmen zufriedenstellend mit denen aus Spalte 1 überein. Dies läßt den Schluß zu, daß bei den hier verwendeten Isotopenkombinationen keine für die Anpassung problematischen Abstandsunterschiede auftreten. Inwieweit die Warnung von Kuchitsu<sup>11</sup> vor einem unkritischen Einbringen verschiedener Isotope in die  $r_{av}$ -Bestimmung zu berücksichtigen ist, kann wohl erst bei Vorliegen der RK einer  $^{13}\text{C}$ -Kombination entschieden werden.

## 4. Zusammenfassung

Durch Auswertung von insgesamt 6 EB-Aufnahmen von CSFCl im  $s$ -Intervall von  $1,4 - 34,0$  Å<sup>-1</sup> sowie von 6 RK aus 3 Isotopen-Molekülen wurden eine  $r_a$ - und eine  $r_{av}$ -Struktur bestimmt. Die Übereinstimmung beider Strukturen, jeweils umgerechnet auf  $r_a^0$ , liegt innerhalb  $2 \cdot 10^{-3}$  Å bei den Bindungsabständen und  $0,5^\circ$  bei den Bindungswinkeln.

	$r_a^0$	$r_g$	$r_a^0$ (Normalsp.)	$r^z$ (Mikrowellen) <sup>1</sup>
C—Cl	$1,7159 \pm 0,0008$	1,7178	1,7159	$1,7155 \pm 0,0028$
C=S	$1,5915 \pm 0,0007$	1,5931	1,5918	$1,5939 \pm 0,0027$
C—F	$1,3357 \pm 0,0013$	1,3387	1,3361	$1,3326 \pm 0,0020$
Cl..S	$127,50 \pm 0,07^\circ$	2,9671	$127,47^\circ$	$127,36 \pm 0,12^\circ$
Cl..F	$108,65^\circ$ ber.	2,4882	$108,55^\circ$	$108,93^\circ$
S..F	$123,85 \pm 0,11^\circ$	2,5862	$123,98^\circ$	$123,71 \pm 0,21^\circ$

Tab. 5.  $r_{av}$ -Struktur (EB-Intensitäten und Rotationskonstanten). Es wird die  $r_a^0$ -Struktur angegeben, sowie die daraus zurückgerechnete  $r_g$ -Struktur (planares Modell) in Å-Einheiten.

Die Abweichungen von der  $r_z$ -Struktur<sup>1</sup> sind bedeutender: es wurde z. B. ein um knapp  $1 \cdot 10^{-2}$  Å größerer C – F-Abstand erhalten.

Die erhaltenen Schwingungsamplituden vergleichen wir mit von uns berechneten. Die Abweichungen betragen dabei bis zu 10%.

Ein spezifischer Vorteil der Untersuchung der EB-Intensitäten allein war, daß hier – im Gegensatz zur  $r_{av}$ -Bestimmung – die Annahme der Planarität von CSFCl überprüft und im Rahmen der Fehler bestätigt werden konnte. Die z. Tl. beträch-

lichen Abweichungen von der  $r_z$ -Struktur sehen wir als Zeichen dafür an, daß die relative Gewichtung der RK zu den EB-Intensitäten weiterhin als problematisch zu betrachten ist.

Abschließend danken wir Herrn Dozent Dr. H. Oberhammer für seine Hilfe bei der Durchführung des Beugungsexperimentes und Herrn Dr. V. Typke für die Überlassung des Rechenprogramms für die  $r_{av}$ -Strukturbestimmung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

<sup>1</sup> H. Kohrmann u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **30 a**, 183 [1975]. – H. Kohrmann, Dissertation, Universität Tübingen 1973.

<sup>2</sup> A. Haberl, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1969.

<sup>3</sup> D. C. Moule u. C. R. Subramanian, Can. J. Chem. **47**, 1011 [1969].

<sup>4</sup> K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin, in S. J. Cyvin (Hrsg.): Molecular Structure and Vibrations, Elsevier, Amsterdam 1972, Kap. 12.

<sup>5</sup> A. Haas u. W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2617 [1968].

<sup>6</sup> W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

<sup>7</sup> W. Zeil, H. Kratz, J. Haase u. H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **28 a**, 1717 [1973]. – H. Kratz, Dissertation, Universität Ulm 1972.

<sup>8</sup> W. Zeil, Molecular Structure Determination by Electron Diffraction on Gases: Progress and Results, in Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Volume 5, S. 85–117. Vieweg, Braunschweig 1973.

<sup>9</sup> J. Haase, Z. Naturforsch. **25 a**, 936 [1970].

<sup>10</sup> J. Overend u. J. R. Scherer, J. Chem. Physics **32**, 1296 [1960].

<sup>11</sup> K. Kuchitsu, in S. J. Cyvin (Hrsg.), Molecular Structure and Vibrations, Elsevier, Amsterdam 1972, Kap. 10.