

# Mikrowellenspektrum von $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$

$r_0$ -Struktur sowie  $r_z$ - und  $r_e$ -Struktur von CSFCl unter Berücksichtigung von Konfidenzintervallen

R. Hamm, H. J. Kohrmann, H. Günther und W. Zeil

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 31 a, 594–601 [1976]; eingegangen am 10. März 1976)

*Microwave Spectrum  $r_0$ -Structure,  $r_z$ - and  $r_e$ -Structure of the Isotopic Species  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$*

The microwave spectrum of the isotopic species  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  has been measured in natural abundance. The three rotational constants and five quartic centrifugal distortion constants have been determined by a least square fit. In comparison with our former calculations, the five structural  $r_0$ -parameters of the planar molecule have now been determined from eight rotational constants instead of six, thus yielding remarkably smaller confidence intervals. Furthermore an  $r_z$ -structure has been calculated and an equilibrium-structure has been estimated.

## Einleitung

In früheren Arbeiten haben wir über die  $r_0$ - und  $r_{av}$ -Struktur von CSFCl berichtet<sup>1</sup>. Infolge der Planarität sind am Chlorfluorthiocarbonyl fünf Strukturparameter zu bestimmen, drei Bindungslängen und zwei Bindungswinkel. Das Spektrum des planaren asymmetrischen Prolate-Kreisels liefert wegen der Planaritätsbedingung nur zwei unabhängige Informationen, so daß zur Strukturbestimmung die Spektren von mindestens drei Molekülisotopen bekannt sein müssen. Es verbleibt dann noch eine überschüssige Information, das heißt, wir haben früher die  $r_0$ -Struktur von CSFCl mit nur einem Freiheitsgrad ermittelt. Die Konfidenzintervalle der Strukturparameter sind bei einem Freiheitsgrad noch ziemlich groß und können durch Erhöhung auf drei Freiheitsgrade, also durch Bestimmung der Rotationskonstanten eines weiteren Molekülisotops, um eine Zehnerpotenz verkleinert werden. Als vierter Isotop kommen  $^{13}\text{CSFCl}$  und  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  in Frage. Es gelang uns, das Spektrum der doppelt isotopierten Spezies im natürlichen Vorkommen zu messen. Bezuglich der experimentellen Durchführung verweisen wir auf unsere frühere Arbeit<sup>1</sup>.

## Vorausberechnung der Übergangsfrequenzen

Die in dieser Arbeit untersuchte doppelt isotopierte Spezies kommt im natürlichen Isotopenge misch mit nur etwa 1,3% vor. Infolgedessen sind intensitätsschwache Linien zu erwarten, deren Auffinden eine möglichst genaue Vorausberechnung der Frequenzen erforderlich macht.

Als relativ wenig tauglich hierfür erwies sich erwartungsgemäß die früher von uns berechnete  $r_0$ -Struktur. Die Abweichungen zu den experimentellen Frequenzen betragen bis zu 100 MHz. Es gelang jedoch eine recht gute Vorausberechnung mit Hilfe eines fortgeführten Kraitchman-Verfahrens\*:

$$\begin{aligned} I'_{xx} &= I_x + D_1, \\ I'_{xy} &= 0 + D_2, \end{aligned} \quad (1)$$

wobei

$$\begin{aligned} D_1 &= \sum_{1,2} \Delta m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{(\sum_{1,2} \Delta m_i y_i)^2}{M} - \frac{(\sum_{1,2} \Delta m_i z_i)^2}{M}, \\ D_2 &= - \sum_{1,2} \Delta m_i x_i y_i + \frac{(\sum_{1,2} \Delta m_i x_i) (\sum_{1,2} \Delta m_i y_i)}{M}. \end{aligned} \quad (2)$$

Die anderen Elemente des Trägheitstensors ergeben sich durch zyklische Vertauschung von  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Wegen  $I'_{xy} = I'_{yz} = 0$  führt die Diagonalisierung von  $I'$  auf eine quadratische Gleichung. Die mit diesen Trägheitsmomenten und den Zentrifugalverzerrungskonstanten von  $\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  mit der von Watson gegebenen Formel berechneten Frequenzen\* wichen von den gemessenen nur wenige hundert kHz ab. Die Verwendung der angepaßten Zentrifugalverzerrungskonstanten der doppelt isotopierten Spezies bringt nur noch eine geringe weitere Annäherung, wie wir uns überzeugten.

Mit Hilfe der Vorausberechnung gelang uns die Messung von 24 Übergängen verschiedener R- und

\* Programme VT 16 und VT 20 (V. Typke); MWSP<sub>3</sub> (H. Rudolph) und ASROT (A. Bauder u. H. U. Wenger); HTINQ (Herberich) und ROT 2 und KRAIT (H. Günther).



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.

Tab. 1. Gemessene Schwerpunktsfrequenzen von  $\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  in GHz, Abweichungen von den mit den ermittelten Anpaßparametern berechneten Schwerpunktsfrequenzen in MHz, Abweichungen von den vorausberechneten Schwerpunktsfrequenzen in MHz.  $\Delta\nu = \nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{exp}}$ ;  $\nu_1$  wurde über die Kraitchman-Gleichungen (1) und (2) vorausberechnet,  $\nu_2$  aus der  $r_0$ -Struktur.

$J$	$K_-$	$K_+$	$J'$	$K'_-$	$K'_+$	$\nu_{\text{exp}}$ [GHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{exp}}$ [MHz]	$\Delta\nu_1$ [MHz]	$\Delta\nu_2$ [MHz]
4	0	4	5	0	5	25,586 170	-0,018	0,260	22,420
5	0	5	6	0	6	30,095 860	-0,011	0,361	28,302
6	0	6	7	0	7	34,591 267	0,035	0,502	33,800
5	1	5	6	1	6	29,600 123	-0,031	0,327	27,279
6	1	6	7	1	7	34,293 220	0,025	0,477	32,761
7	1	7	8	1	8	38,944 038	-0,010	0,547	—
10	2	8	10	3	7	20,605 362	0,015	-0,520	-28,421
11	2	9	11	3	8	23,179 090	0,019	-0,933	-50,658
12	2	10	12	3	9	27,069 987	-0,019	-1,452	-75,298
14	2	12	14	3	11	37,868 823	-0,041	-2,344	-117,093
12	3	9	12	4	8	25,369 352	0,046	0,042	
13	3	10	13	4	9	25,595 127	-0,008	-0,423	
14	3	10	14	4	10	27,227 439	0,014	-0,972	
16	3	13	16	4	12	34,890 869	0,035	-2,380	
13	4	9	13	5	8	36,550 992	-0,033	0,603	
15	4	11	15	5	10	32,097 397	-0,031	0,397	
16	4	12	16	5	11	31,204 072	-0,011	-0,065	
17	4	13	17	5	12	31,721 051	-0,003	-0,791	
18	4	14	18	5	13	33,846 810	0,023	-1,708	
19	4	15	19	5	14	37,602 417	0,010	-2,789	
18	5	13	18	6	12	39,605 165	0,062	1,170	
19	5	14	19	6	13	37,601 198	-0,006	0,618	
20	5	15	20	6	14	36,900 807	-0,038	-0,281	
21	5	16	21	6	15	37,833 756	-0,015	-1,467	

Q-Zweige im Bereich von 20 – 40 GHz von  $\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ . Die Übergänge waren nach ihrer Signifikanz\* für die Bestimmung der Anpaßparameter und nach ihrer Liniенstärke\* ausgewählt worden. Die Zuordnung wurde nach Frequenzauflösung\* und Intensitätsverteilung\* der Quadrupolmultipletts vorgenommen. Die Tab. 1 zeigt die gemessenen Schwerpunktsfrequenzen, ihre Abweichungen von jenen Werten, die man mit den aus der Anpassung erhaltenen spektroskopischen Konstanten errechnet, sowie die Abweichungen von den vorausberechneten Frequenzen, wobei  $\nu_1$  auf dem oben beschriebenen Wege und  $\nu_2$  mit den sich aus der  $r_0$ -Struktur ergebenden Rotationskonstanten berechnet wurde.

### Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten

Zur Analyse des Spektrums benutzten wir die von Watson angegebene Formel in der Form der  $\Delta$ -Konstanten, die nach Type 2 ein numerisch besser konditioniertes Normalgleichungssystem liefert als jene mit den  $d$ -Konstanten. Entsprechend dem vorliegenden „Prolate“-Kreisel wählten wir die  $I'$ -Darstellung. Wegen der für planare Moleküle gültigen

Dowling-Watson-Beziehung (3) zwischen den Zentrifugalverzerrungskonstanten reduzierte sich die Anzahl der Anpaßparameter von acht auf sieben:

$$\Delta_J = \frac{B}{4A} \Delta_{JK} + \left( \frac{A}{B} + 2 + \frac{B}{2A} \right) \delta_J - \frac{B}{2A} \delta_K. \quad (3)$$

Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Standardfehler der Messungen liegen zwischen 19 und 39 kHz und sind somit mit der Meßgenauigkeit einer Einzellinie von etwa 30 kHz vergleichbar. Die Festlegung des Schwerpunktes eines Quadrupolmultipletts ist allerdings zwei- bis dreimal ungenauer, so daß die Standardabweichungen vergleichsweise genügend klein sind. Wir haben die Zentrifugalverzerrungskonstanten auch aus der invertierten Kraftkonstantenmatrix über die  $\tau$ -Konstanten berechnet. Den Rechnungen liegt das von uns ermittelte Kraftfeld<sup>3</sup> zugrunde. Die Differenz zwischen den berechneten und den gemessenen Werten haben wir in Tab. 2 unter den Standardfehlern angegeben (in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale). Die berechneten Zentrifugalverzerrungskonstanten stimmen innerhalb der zwei- bis dreifachen Standardfehler mit den gemes-

	$^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$
$\Delta J$	0,692	0,657	0,645	0,699
$\sigma$	2	2	15	27
$\Delta J_{\text{ber}} - \Delta J_{\text{gem}}$	-3	-1	3	-82
$\Delta JK$	-0,593	-0,579	-0,548	-0,424
$\sigma$	6	9	38	82
$\Delta JK_{\text{ber}} - \Delta JK_{\text{gem}}$	0	9	-50	-161
$\Delta K$	10,99	10,82	10,86	10,18
$\sigma$	5	1	27	46
$\Delta K_{\text{ber}} - \Delta K_{\text{gem}}$	-4	-4	5	57
$\delta J$	0,2461	0,2322	0,2294	0,2254
$\sigma$	3	4	15	35
$\delta J_{\text{ber}} - \delta J_{\text{gem}}$	-10	-7	-10	-95
$\delta K$	1,676	1,636	1,650	1,462
$\sigma$	4	6	28	68
$\delta K_{\text{ber}} - \delta K_{\text{gem}}$	-8	-10	-45	99

senen überein. Einen Hinweis darauf, daß das Kraftfeld noch verbessert werden sollte, liefert die  $\tau$ -Konstante  $\tau_{aabb}$ , deren angepaßter und berechneter Wert deutlich differieren.

Wie schon früher gezeigt<sup>1</sup>, wird die von Watson angegebene Formel für große  $J$ -Werte unzureichend, da sextische und höhere Drehimpulsterme vernachlässigt sind und ferner die Erwartungswerte der Störoperatoren in der Basis des starren symmetrischen Kreisels erstellt wurden (Modellfehler).

Nach Untersuchungen von uns<sup>1</sup> werden für  $\text{CSFCI}$  für  $J > 30$  Modellfehler deutlich, weshalb bei der Auswertung diese Schranke nicht überschritten wurde. Es sind zwar Übergänge mit höherem  $J$  gemessen, diese aber nicht zur Anpassung benutzt worden.

Wir haben nun geprüft, welcher Anteil des Modellfehlers für  $J > 30$  auf die Verwendung der symmetrischen Kreiselbasis zurückzuführen ist. Zunächst haben wir die Eigenwerte des Watson-Operators berechnet, wobei wir von folgender hermitischer Form mit Verwendung der  $d$ -Konstanten ausgegangen sind:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_r - d_J P^4 - d_{JK} P^2 P_z^2 - d_K P_z^4 - d_{EJ} \mathcal{H}_r P^2 - \frac{1}{2} d_{EK} \{ \mathcal{H}_r P_z^2 + P_z^2 \mathcal{H}_r \}. \quad (4)$$

Die für  $J < 30$  durch Anpassung an die Watson-Formel erhaltenen Anpaßparameter der Normalspezies<sup>1</sup> haben wir verwendet, um für  $J > 30$  Übergangsfrequenzen vorausberechnen, wobei wir einmal von den Störoperatoren die Erwartungswerte in der Energie-Eigenbasis (starr) in Rechnung gestellt haben, während wir in einer zweiten Rechnung die Matrix des Hamilton-Operators (4) diagonalisiert

Tab. 2.  $\Delta$ -Zentrifugalverzerrungs-  
konstanten in kHz mit Standardfehlern  
 $\sigma$  und  $\Delta_{\text{ber}} - \Delta_{\text{gem}}$  in Einheiten der letz-  
ten angegebenen Dezimale. Rotationskon-  
stanten von  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  in MHz mit Stan-  
dardfehlern:

$$\begin{aligned} A &= 7870,566 & 6 \\ B &= 3243,625 & 4 \\ C &= 2294,345 & 4 \end{aligned}$$

Tab. 3. Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Frequenzen von  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  für  $J > 30$ ;  $\Delta\nu = \nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ .

$J$	$K_-$	$K_+$	$J'$	$K'_-$	$K'_+$	$\nu_{\text{gem}}$ [GHz]	$\Delta\nu_1$ [MHz]	$\Delta\nu_2$ [MHz]
30	22	9	31	21	10	31,872 720	0,269	0,268
31	9	22	31	9	23	32,655 978	<b>0,121</b>	<b>0,018</b>
31	22	10	32	21	11	25,674 269	0,158	0,158
32	23	10	33	22	11	29,867 760	0,349	0,351
36	18	18	35	19	17	31,874 120	0,394	0,386
37	11	26	37	11	27	27,706 835	<b>0,623</b>	<b>0,171</b>
37	26	12	38	25	13	30,011 585	1,148	1,151
38	19	19	37	20	18	33,960 745	0,437	0,426
38	27	12	39	26	13	34,184 666	1,308	1,314
39	20	19	38	21	18	29,489 819	0,183	0,171
40	12	28	40	12	29	24,929 438	<b>1,136</b>	<b>0,316</b>
42	29	14	43	28	15	30,107 603	2,410	2,420
44	13	31	44	13	32	31,605 201	<b>2,105</b>	<b>0,714</b>

haben. Beide Ergebnisse wurden mit den gemessenen Frequenzen für  $J > 30$  verglichen (siehe Tabelle 3).

Für R-Zweige unterscheiden sich die Ergebnisse der zweiten Rechnung etwa gleich stark von den experimentellen Werten ( $\Delta\nu_2$ ) wie die mit den Erwartungswerten berechneten ( $\Delta\nu_1$ ). Für Q-Zweige tritt aber eine deutliche Verbesserung auf, wie aus Tab. 3 (fett gedruckte Werte) zu ersehen ist.

### Berechnung der $r_0$ -Struktur unter Einschluß des $\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$

Zur Berechnung der  $r_0$ -Struktur konnten wir nur je zwei Rotationskonstanten von vier Spezies verwenden. Wir wählten die Konstanten  $A$  und  $B$ , weil in diesem Fall sowohl die Standardfehler als auch die Residuen am kleinsten ausfielen.

Als mittlere Struktur ist die  $r_0$ -Struktur um so besser, je mehr Molekülisotope zur Ermittlung her-

Tab. 4.  $r_0$ -Struktur von CSFCl aus A, B; Längen in Å; mit Standardfehlern  $\sigma_i$  und 99proz. Konfidenzintervallen  $\varrho_i$ .

Spezies	I, II, III	I, II, III, IV	I, II, III, IV $4 \leq J \leq 21$
$r_{\text{CS}}$	1,595 5	1,595 1	1,593 7
$\sigma_1$	8	11	9
$\varrho_1$	0,050 9	0,006 4	0,005 3
$r_{\text{CCl}}$	1,715 3	1,715 6	1,717 1
$\sigma_2$	8	8	5
$\varrho_2$	0,050 9	0,004 7	0,002 9
$r_{\text{CF}}$	1,326 5	1,326 7	1,326 8
$\sigma_3$	8	11	10
$\varrho_3$	0,050 9	0,006 4	0,005 8
$\angle \text{SCCl}$	127,12°	127,13°	127,11°
$\sigma_4$	5	5	3
$\varrho_4$	3,18°	0,29°	0,18°
$\angle \text{SCF}$	123,82°	123,84°	123,95°
$\sigma_5$	7	8	8
$\varrho_5$	4,46°	0,47°	0,47°

I  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ; II  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ ; III  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ;  
IV  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ .

angezogen werden. Im vorliegenden Fall ändert sich allerdings die  $r_0$ -Struktur bemerkenswert wenig, wenn statt drei jetzt vier Molekülisotope verwendet werden. Wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, ändern sich die Längen um weniger als  $10^{-3}$  Å und die Winkel um weniger als  $0,1^\circ$ . Dies sind auch die berechneten Standardfehler. Unter der Voraussetzung, daß die gemessenen Frequenzen normalverteilt sind, erweisen sich die Anpaßparameter als student-verteilt. Wenn wesentlich mehr Frequenzen gemessen sind als Anpaßparameter vorliegen, wenn also viele Freiheitsgrade vorhanden sind, dann kann man die Anpaßparameter als näherungsweise normalverteilt ansehen, da die Student-Verteilung dann in eine Gauß-Verteilung übergeht. Dann sind aber die aus den Anpaßparametern gewonnenen Strukturparameter wiederum näherungsweise student-verteilt.

Geht man davon aus, daß die berechneten Anpaßparameter normal-verteilt sind und die hieraus durch Anpassung gewonnenen Strukturparameter student-verteilt, dann werden entsprechende Konfidenzintervalle bei Erhöhung von einem auf drei Freiheitsgrade erheblich kleiner, wobei die Standardfehler der Strukturparameter nur unwesentlich geändert sind. Es gilt die Beziehung

$$a_K - s_{a_K} t_{\beta/2}^{(n-p)} \leq \eta_K \leq a_K + s_{a_K} t_{\beta/2}^{(n-p)}. \quad (5)$$

Hierbei ist  $a_K$  der Anpaßwert eines Strukturparameters,  $\eta_K$  sein wahrer Wert,  $s_{a_K}$  sein Standardfehler und  $t_{\beta/2}^{(n-p)}$  ein  $100(1-\beta)$ -proz. Intervall der symmetrischen Student-Verteilungskurve für  $(n-p)$

Freiheitsgrade, wobei  $n$  die Anzahl der Informationen und  $p$  die Anzahl der anzupassenden Strukturparameter ist. Im vorliegenden Fall mit  $n-p=1$  oder  $n-p=3$  werden die  $t_{\beta/2}$ -Intervalle – und damit die Konfidenzintervalle – bei etwa gleichem Standardfehler  $s_{a_K}$  für  $\beta=0,01$  um den Faktor elf kleiner, wenn man die Freiheiten von eins auf drei erhöht. Durch weitere Erhöhung der Freiheitsgrade über drei hinaus können entsprechende Konfidenzintervalle nicht mehr im gleichen Umfang weiter verkleinert werden. Für 99proz. Konfidenzintervalle ( $\beta=0,01$ ) ergibt eine Erhöhung von drei auf fünfzehn Freiheiten – was einer Messung von sechs zusätzlichen Molekülisotopen des CSFCl entspräche – nur noch eine Verkleinerung um den Faktor zwei. Entscheidend ist also die Erhöhung von einem Freiheitsgrad auf drei durch die Messung eines vierten Isotopes, wie sie hier vorgenommen wurde. Numerisch beträgt die Größe eines 99proz. Konfidenzintervall für  $s_{a_K} = 1 \cdot 10^{-3}$  Å bei einem Freiheitsgrad etwa  $7 \cdot 10^{-2}$  Å, bei drei Freiheiten aber nur noch  $6 \cdot 10^{-3}$  Å. Die  $r_0$ -Struktur aus vier Molekülisotopen ist also um eine Dezimale sicherer bestimmt als jene aus dreien. In der Tab. 4 steht unter jedem Strukturparameter der Standardfehler in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale und darunter das 99proz. Konfidenzintervall.

In einer weiteren Anpassungsrechnung haben wir uns für alle Spezies auf denselben  $J$ -Bereich bis  $J=21$  beschränkt. Es ergaben sich Änderungen in den Bindungslängen von weniger als  $2 \cdot 10^{-3}$  Å und in den Winkeln solche bis  $0,1^\circ$ , siehe Tab. 4, letzte Spalte. Dies gibt einen Hinweis darauf, daß Modellfehler bei Benützung der von Watson gegebenen Formel für CSFCl im Bereich  $21 \leq J \leq 30$  noch nicht wesentlich sind, in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen.

### Berechnung der $r_z$ -Struktur und Abschätzung einer Gleichgewichtsstruktur ( $r_e$ )

Die Planaritätsbedingung gilt für die Gleichgewichtshauptträgheitsmomente. Mit den experimentellen Hauptträgheitsmomenten ergibt sich der Trägheitsdefekt:

$$\Delta = I_c - I_a - I_b. \quad (6)$$

Sein Auftreten wird auf drei verschiedene Ursachen zurückgeführt. Der wesentliche Anteil ist der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung zuzuschreiben,

ein kleinerer Anteil röhrt von der Zentrifugalverzerrung des Moleküls her. Berücksichtigt man diese beiden Ursachen und verbleibt dann immer noch ein Rest, so kann dieser als Elektronenanteil interpretiert werden.

Auf der Grundlage der Berechnungen von Nielson über die Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung, also der Abhängigkeit der Trägheitsmomente von den Normalkoordinaten, haben Oka und Morino<sup>4</sup> den Zusammenhang zwischen den experimentellen und den Gleichgewichtshauptträgheitsmomenten angegeben.

Hiernach erhält man die Gleichgewichtsmomente, indem man von den experimentellen vier Korrekturtermen abzieht: einen harmonischen und einen anharmonischen Schwingungsanteil, eine elektronische Korrektur und eine Zentrifugalkorrektur.

Geht man von einer harmonischen Schwingung aus, unterlässt also die Korrektur bezüglich des anharmonischen Anteils, so erhält man einen neuen Satz von Hauptträgheitsmomenten, aus denen man

die  $r_z$ -Struktur berechnet<sup>4</sup>

$$I_a^z = I_a^e + \Delta I_a^{\text{vib}\,a} = I_a - \Delta I_a^{\text{vib}\,h} - \Delta I_a^{\text{elec}} - \Delta I_a^{\text{cent}} \quad (a=x, y, z). \quad (7)$$

Unter den drei hierfür notwendigen Korrekturtermen ist die harmonische Schwingungskorrektur numerisch am größten. Sie hängt über die Transformationsmatrix  $l$  von massengewichteten kartesischen Koordinaten auf Normalkoordinaten vom Kraftfeld ab, da  $l$  über die Eigenvektormatrix  $L$  zur FG-Matrix vom Kraftfeld abhängt. Wir haben die harmonischen Schwingungskorrekturen der vier Molekülisotope aus dem von uns angegebenen Kraftfeld<sup>3</sup> berechnet. Die Werte sind zusammen mit den beiden anderen Korrekturwerten in Tab. 5 angegeben. Letztere wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$\Delta I_a^{\text{elec}} = -\frac{m}{M} I_a^e \cdot g_{aa} \quad \text{und} \quad (8)$$

$$\Delta I_a^{\text{cent}} = -\frac{h^3}{8\pi^2} C_a' (I_a^e)^2 \tau_{abab} \quad \text{mit} \quad C_b' = C_a' = 2, \quad C_c' = 3. \quad (9)$$

Tab. 5. Effektive Trägheitsmomente  
Trägheitsdefekt  $\Delta = I_c - I_a - I_b$   
Korrekturen nach Oka und Morino } in AME · Å<sup>2</sup>.  
Korrigierte Trägheitsmomente

Molekülspesies	$I_a, I_b, I_c$	$\Delta I_{\text{vib}\,h}$	$\Delta I_{\text{elec}}$	$\Delta I_{\text{cent}}$	$I_a^z, I_b^z, I_c^z$
I $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	63,294 81 1 147,024 13 2 210,568 79 6 $\Delta = 0,249\ 85$	-0,133 01 -0,197 62 -0,077 45	0,001 79 0,002 58 0,000 51	-0,000 02 -0,000 13 +0,000 39	63,425 05 147,219 30 210,605 34
II $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	63,740 85 3 151,044 92 4 215,037 18 11 $\Delta = 0,251\ 41$	-0,132 90 -0,200 71 -0,078 78			63,871 98 151,243 09 215,115 07
III $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	63,737 35 3 151,656 10 4 215,645 34 10 $\Delta = 0,251\ 89$	-0,133 34 -0,200 30 -0,078 69			63,867 88 151,854 93 215,722 83
IV $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	64,210 76 5 155,805 62 19 220,269 84 39 $\Delta = 0,253\ 46$	-0,133 28 -0,203 39 -0,080 05			64,342 41 156,006 61 220,348 97

Zur Berechnung der elektronischen Korrektur benötigt man die Kenntnis des molekularen Landé-schen  $g$ -Tensors. Dieser ist für CSFCl bisher von uns nicht gemessen worden. Wir konnten daher die elektronischen Korrekturen nur abschätzen mit Hilfe der  $g$ -Tensoren ähnlicher Moleküle  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CS}$  und  $\text{F}_2\text{CO}$ , deren  $g$ -Tensoren bekannt sind<sup>5</sup>.

Da sich bei planaren Molekülen die anharmonischen Korrekturen im Trägheitsdefekt herausheben, kann man aus dem experimentell bestimmten Trägheitsdefekt und den berechneten Defektanteilen von harmonischer Schwingung und Zentrifugalverzerrung den elektronischen Trägheitsdefekt ermitteln. Er ist nahezu gleich groß wie jener von  $\text{H}_2\text{CO}$ . Es ist jedoch nicht möglich, die elektronischen Korrekturen von  $\text{H}_2\text{CO}$  zu übernehmen, da  $\text{H}_2\text{CO}$  andere Hauptträgheitsmomente besitzt als CSFCl. Wir haben versucht, den  $g$ -Tensor von  $\text{F}_2\text{CS}$  abzuschätzen. Hieraus versuchten wir durch Drehung ins Hauptträgheitsachsensystem jenen von CSFCl zu gewinnen. Die mit diesem  $g$ -Tensor berechneten Korrekturen ergaben einen knapp doppelt so großen elektronischen Trägheitsdefekt wie er sein sollte. Die elektronischen Korrekturen wurden daher im Verhältnis  $\Delta_{\text{gesch}}^{\text{elec}}/\Delta_{\text{exp}}^{\text{elec}}$  gekürzt und somit das Verschwinden des Gesamtträgheitsdefekts erzwungen.

Wie aus der Tab. 5 zu ersehen ist, sind die Schwingungskorrekturen groß gegenüber den geschätzten elektronischen Korrekturen und diese wiederum groß gegenüber den Zentrifugalverzerrungskorrekturen.

Aus den  $I^z$ -Momenten haben wir die  $r_z$ -Struktur ermittelt, die nahezu identisch ist mit der  $r_a^0$ -Struktur, die man aus Elektronenbeugungsdaten gewinnen kann<sup>6</sup>.

Nach einer Abschätzung von Kuchitsu gilt:

$$r_z = r_e + \langle \Delta z \rangle_0 + \frac{\langle \Delta x \rangle_0^2 + \langle \Delta y \rangle_0^2}{2 r_e}. \quad (10)$$

Dabei ist  $\langle \Delta z \rangle_0$  die Schwingungsamplitude in Bindungsrichtung für  $T=0$ ,  $\langle \Delta x \rangle_0$  und  $\langle \Delta y \rangle_0$  jene senkrecht zur Bindungsrichtung. Da der letzte Term klein ist, gilt:

$$r_z \approx r_e + \langle \Delta z \rangle_0 = r_a^0. \quad (11)$$

Zur Ermittlung der  $r_z$ -Struktur muß der Isotopeneffekt berücksichtigt werden, denn seine Vernachlässigung führt zu erheblichen Strukturfehlern<sup>7</sup>.

Wir gingen also in der Anpassungsrechnung von isotopenabhängig verschiedenen Bindungslängen aus. Die Differenz zweier  $r_z$ -Längen führt auf die

Differenz zweier Amplituden in Bindungsrichtung, die nach einer Abschätzung von Kuchitsu und Konaka<sup>8</sup> von der Anharmonizitätskonstanten  $a_3$  abhängig ist:

Mit  $\langle \Delta z \rangle_0 \approx \frac{3}{2} a_3 \langle \Delta z^2 \rangle_0 - K_0$ ,  
wobei  $K_0 = [\langle \Delta x^2 \rangle_0 + \langle \Delta y^2 \rangle_0]/2 r_e$  (12)

ist, folgt

$$\begin{aligned} \Delta r_2 &= r_{zI} - r_{zII} = \langle \Delta z \rangle_{0I} - \langle \Delta z \rangle_{0II} \\ &= \frac{3}{2} a_3 \{ \langle \Delta z^2 \rangle_{0I} - \langle \Delta z^2 \rangle_{0II} \} + K_{0II} - K_{0I}. \end{aligned} \quad (13)$$

Die Anharmonizitätskonstanten  $a_3$  werden von Kuchitsu und Morino<sup>9</sup> für eine Reihe zweiatomiger Moleküle angegeben. Dabei wird darauf hingewiesen, daß die  $a_3$ -Konstanten von  $XY$ -Molekülen als arithmetisches Mittel jener der  $X_2$ - und  $Y_2$ -Moleküle abschätzbar sind. Wir haben mit folgenden Werten gerechnet:

$$\begin{aligned} a_3(\text{CS}) &= 1,945 \text{ \AA}^{-1}, & a_3(\text{CCl}) &= 2,050 \text{ \AA}^{-1}, \\ a_3(\text{CF}) &= 2,406 \text{ \AA}^{-1}. \end{aligned}$$

Der Wert für  $a_3(\text{CCl})$  mußte aus den  $a_3$ -Konstanten von C-C und Cl<sub>2</sub> abgeschätzt werden. Da die Werte von CF und CJ etwas höher liegen als die arithmetischen Mittelwerte von C<sub>2</sub> und F<sub>2</sub> bzw. C<sub>2</sub> und J<sub>2</sub>, wurde auch dem Mittelwert von C<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> der entsprechende Mehrbetrag zugeschlagen. Die primären und sekundären Abstandsunterschiede (in Å) sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Primäre und sekundäre Abstandsunterschiede in Å bezüglich des Molekülisotops  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ .

	$^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$
$\Delta r_z$ (CS)	0,000 010	0,000 021	0,000 028
$\Delta r_z$ (CF)	0,000 006	0,000 007	0,000 014
$\Delta r_z$ (CCl)	0,000 045	0,000 015	0,000 059

Etwas kleinere Standardfehler und Residuen erhält man, wenn man für die doppelt isotopierte Spezies die Isotopie-Effekte der beiden einfach isotopierten Spezies linear überlagert.

Die  $r_z$ -Struktur ist aus je drei Spezies und aus vier Spezies berechnet worden. Dabei wurden willkürlich für die Rotationskonstanten  $A^z$  und  $B^z$  die selben Standardfehler angenommen wie für die experimentellen Werte  $A$  und  $B$ . Die Ergebnisse, die in Tab. 7 zusammengestellt sind, zeigen Abweichungen in den Längen von weniger als  $10^{-3}$  Å und in den Winkeln von weniger als  $0,05^\circ$ . Die aus vier

Tab. 7.  $r_z$ -Struktur von  $\text{CSFCl}$  aus  $A$ ,  $B$ .

Spezies	I, II, III, IV	I, III, IV	I, II, IV	II, III, IV	I, II, III
$r_{\text{CS}} [\text{\AA}]$	1,5957 2	1,5954 1	1,5960 3	1,5955 1	1,5957 3
$r_{\text{CF}} [\text{\AA}]$	1,3265 2	1,3269 2	1,3268 2	1,3273 3	1,3264 2
$r_{\text{CCl}} [\text{\AA}]$	1,7188 2	1,7189 2	1,7182 2	1,7184 1	1,7189 3
$\not\propto \text{SCF}$	123,99° 2	123,99° 2	123,95° 2	123,95° 1	124,00° 2
$\not\propto \text{SCCl}$	127,00° 1	127,02° 1	127,03° 1	127,05° 1	127,00° 1

Molekülisotopen berechneten Strukturparameter haben aber kleinere 99proz. Konfidenzintervalle als die aus drei Molekülisotopen berechneten.

Die Strukturparameter hängen empfindlich vom Isotopie-Effekt und somit von der Genauigkeit der Anharmonizitätskonstanten ab. Diese bestimmt also zusammen mit der Exaktheit des Kraftfeldes und der Exaktheit der elektronischen Trägheitsmoment-Korrektur die Güte der auf Isotopieeffekte korrigierten  $r_z$ -Struktur.

Die Tab. 8 zeigt einen Vergleich zwischen den verschiedenen Strukturen von  $\text{CSFCl}$ . Die Mikrowellenstrukturen  $r_0$ ,  $r_z''$ ,  $r_z'$ ,  $r_z$  und  $r_e$  sind aus den oben genannten vier Molekülisotopen bestimmt worden. Unter den Strukturparametern stehen die zugehörigen Standardfehler in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale. Die  $r_z''$ -Struktur wurde ohne Isotopieeffekt errechnet, bei der  $r_z'$ -Struktur ist nur

der primäre Isotopieeffekt berücksichtigt worden, während bei der  $r_z$ -Struktur sowohl primärer als auch sekundärer Isotopieeffekt in Rechnung gestellt sind. Der Isotopieeffekt wurde von Kuchitsu<sup>7</sup> in die Berechnung der  $r_z$ -Struktur eingeführt, um eine bessere Übereinstimmung mit der  $r_a^0$ -Struktur der Elektronenbeugung zu erzielen. Im vorliegenden Fall stimmt aber  $r_z''$  besser mit  $r_a^0$  überein<sup>10</sup> als  $r_z$ . Die Abnahme der Residuen der Rotationskonstanten in der Reihenfolge  $r_z''$ ,  $r_z'$  und  $r_z$  zeigt andererseits die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Isotopieeffekts. Die hier vorliegende Diskrepanz können wir bisher nicht erklären, sie legt jedoch eine Überprüfung der  $r_a^0$ -Struktur nahe.

Die Gleichgewichtsstruktur,  $r_e$ -Struktur, wurde unter Verwendung der  $a_3$ -Werte nach Kuchitsu und Konaka<sup>8</sup> sowie Kuchitsu<sup>11</sup> abgeschätzt. Die Werte sind in Tabelle 8 mit aufgeführt.

Tab. 8. Strukturparameter von Chlorfluorthiocarbonyl [ $\text{\AA}$ ] bzw. [°].

	$r_0$	$r_z''$	$r_z'$	$r_z$	$r_e$	$r_a^0$ 10	$r_g$ 10	$r_{\text{av}}$ 10
CS	1,5951 11	1,5940 26	1,5939 8	1,5957 2	1,5927 13	1,5922	1,5940 12	1,5915 7
CCl	1,7156 11	1,7151 27	1,7181 8	1,7188 2	1,7133 13	1,7141	1,7162 15	1,7159 8
CF	1,3267 8	1,3323 20	1,3297 6	1,3265 2	1,3216 11	1,3377	1,3385 19	1,3357 13
$\not\propto \text{SCCl}$	127,13° 5	127,35° 12	127,18° 3	127,00° 1	127,00° 10	127,15°		127,50° 7
$\not\propto \text{SCF}$	123,84° 8	123,67° 20	123,92° 6	123,99° 2	123,99° 10	123,81°		123,85° 11

Residuen der Rotationskonstanten der drei  $r_z$ -Strukturen

	$r_z''$	$r_z'$	$r_z$
$\text{C}_{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	0	-35	-17
$\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	-9	61	30
$\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	6	79	40
$\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	15	178	91
$\Delta A_{z''}$			-26
$\Delta B_{z''}$			13
$\Delta C_{z''}$			5
$\Delta A_{z'}$			-17
$\Delta B_{z'}$			23
$\Delta C_{z'}$			13
$\Delta A_z$			-1
$\Delta B_z$			6
$\Delta C_z$			3

## Der ungebundene Schwefel-Chlor-Abstand

Den ungebundenen Schwefel-Chlor-Abstand konnten wir nach Kraitchman auf zwei Wegen berechnen. Erstens bestimmten wir im Schwerpunktsystem der Normalspezies die Koordinaten von  $^{34}\text{S}$  und  $^{37}\text{Cl}$  und hieraus den Abstand  $\overline{\text{S}\text{Cl}} = 2,9643 \text{ \AA} \pm 0,0001 \text{ \AA}$ . Zweitens konnten wir im Schwerpunktsystem der doppelt isotopierten Spezies den Abstand von  $^{32}\text{S}$  und  $^{35}\text{Cl}$  berechnen. Es ergab sich  $\overline{\text{S}\text{Cl}} = 2,9641 \text{ \AA} \pm 0,0002 \text{ \AA}$ . Die Ergebnisse stimmen also gut überein. Die  $r_0$ -Struktur liefert  $\overline{\text{S}\text{Cl}} = 2,9650 \text{ \AA}$  und die  $r_z$ -Struktur  $\overline{\text{S}\text{Cl}} = 2,9669 \text{ \AA}$ .

## Zusammenfassung

Kohrmann und Zeil haben die  $r_0$ -Struktur von Chlorfluorthiocarbonyl aus den Rotationskonstanten der drei Molekülisotope  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  und  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$  ermittelt. Durch Hinzunahme eines

weiteren Isotops, der Spezies  $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$  konnten wir die Konfidenzintervalle der Strukturparameter um eine Zehnerpotenz verkleinern. Das Spektrum der doppelt isotopierten Spezies, deren Übergänge wegen der geringen Isotopenhäufigkeit relativ intensitätsschwach sind, konnten wir durch Anwendung des Kraitchman-Formalismus recht gut vorausberechnen. Mit Hilfe der von Oka und Morino angegebenen Methode haben wir die  $r_z$ -Struktur von  $\text{CSFCl}$  ermittelt und nach dem von Kuchitsu angegebenen Weg die Gleichgewichtsstruktur abgeschätzt.

Der ungebundene Schwefel-Chlor-Abstand lässt sich auf zwei Wegen nach dem Kraitchman-Formalismus berechnen. Beide Resultate stimmen gut überein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie — Fonds der chemischen Industrie — für die Unterstützung dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> H. J. Kohrmann u. W. Zeil, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 183 [1975]. — F. Gleisberg, A. Haberl u. W. Zeil, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 549 [1975].
- <sup>2</sup> V. Typke, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 1775 [1971].
- <sup>3</sup> H. J. Kohrmann, Dissertation Universität Tübingen; F. Gleisberg, A. Haberl u. W. Zeil, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 549 [1975].
- <sup>4</sup> T. Oka u. Y. Morino, *J. Spectr.* **6**, 472 [1961].
- <sup>5</sup> W. Hüttner, M. K. Lo u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **48**, 1206 [1968]; A. B. Blickensderfer, J. A. S. Wang u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **51**, 3196 [1969]; S. L. Rock u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **56**, 4723 [1972].

- <sup>6</sup> Y. Morino, K. Kuchitsu u. T. Oka, *J. Chem. Phys.* **36**, 1108 [1962].
- <sup>7</sup> S. J. Cyvin, *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier Publishing Comp. Amsterdam 1972; K. Kuchitsu, T. Fukuyama u. Y. Morino, *J. Mol. Structure* **4**, 41 [1969].
- <sup>8</sup> K. Kuchitsu u. S. Konaka, *J. Chem. Phys.* **45**, 4343 [1966].
- <sup>9</sup> K. Kuchitsu u. Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **38**, 805 [1965].
- <sup>10</sup> F. Gleisberg, A. Haberl u. W. Zeil, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 549 [1975].
- <sup>11</sup> K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **44**, 906 [1966].