

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 berichtet¹. 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 viertes 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. Bezüglich der experimentellen Durchführung verweisen wir auf unsere frühere Arbeit¹.

Vorausberechnung der Übergangsfrequenzen

Die in dieser Arbeit untersuchte doppelt isotopierte Spezies kommt im natürlichen Isotopengemisch 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 überzeugen.

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

* Programme VT 16 und VT 20 (V. Typke); MWSP₃ (H. Rudolph) und ASROT (A. Bauder u. H. U. Wenger); HT1NQ (Herberich) und ROT 2 und KRAIT (H. Günther).



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 vorausgerechneten Schwerpunktsfrequenzen in MHz. $\Delta\nu = \nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{exp}}$; ν_1 wurde über die Kraitchman-Gleichungen (1) und (2) vorausberechnet, ν_2 aus der r_0 -Struktur.

J	K_-	K_+	J'	K'_-	K'_+	ν_{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 Linienstärke * ausgewählt worden. Die Zuordnung wurde nach Frequenzaufspaltung * 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 vorausgerechneten Frequenzen, wobei ν_1 auf dem oben beschriebenen Wege und ν_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 A -Konstanten, die nach Typke² 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 τ -Konstanten berechnet. Den Rechnungen liegt das von uns ermittelte Kraftfeld³ 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-

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

Tab. 2. Δ -Zentrifugalverzerrungskonstanten in kHz mit Standardfehlern σ und $\Delta_{\text{ber}} - \Delta_{\text{gem}}$ in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale. Rotationskonstanten von $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ in MHz mit Standardfehlern:

$$A = 7870,566$$

$$B = 3243,625$$

$$C = 2294,345$$

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

Wie schon früher gezeigt¹, 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 Kreisel erstellt wurden (Modellfehler).

Nach Untersuchungen von uns¹ werden für CSFCl 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 hermitescher Form mit Verwendung der d -Konstanten ausgegangen sind:

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

Die für $J < 30$ durch Anpassung an die Watson-Formel erhaltenen Anpaßparameter der Normalspezies¹ haben wir verwendet, um für $J > 30$ Übergangsfrequenzen vorauszuberechnen, 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. 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'_+	ν_{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	0,121	0,018
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	0,623	0,171
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	1,136	0,316
42	29	14	43	28	15	30,107 603	2,410	2,420
44	13	31	44	13	32	31,605 201	2,105	0,714

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 σ_i und 99proz. Konfidenzintervallen q_i .

Spezies	I, II, III	I, II, III, IV	I, II, III, IV $4 \leq J \leq 21$
r_{CS}	1,595 5	1,595 1	1,593 7
σ_1	8	11	9
q_1	0,050 9	0,006 4	0,005 3
r_{CCl}	1,715 3	1,715 6	1,717 1
σ_2	8	8	5
q_2	0,050 9	0,004 7	0,002 9
r_{CF}	1,326 5	1,326 7	1,326 8
σ_3	8	11	10
q_3	0,050 9	0,006 4	0,005 8
$\angle \text{SCCl}$	127,12°	127,13°	127,11°
σ_4	5	5	3
q_4	3,18°	0,29°	0,18°
$\angle \text{SCF}$	123,82°	123,84°	123,95°
σ_5	7	8	8
q_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, η_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. Konfidenzintervalles 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 rührt 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 Morino⁴ den Zusammenhang zwischen den experimentellen und den Gleichgewichtshauptträgheitsmomenten angegeben.

Hiernach erhält man die Gleichgewichtsmomente, indem man von den experimentellen vier Korrekturterme 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 berechnet⁴

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

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 Kraftfeld³ 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
Korrigierte Trägheitsmomente } in $\text{AME} \cdot \text{\AA}^2$.

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

Zur Berechnung der elektronischen Korrektur benötigt man die Kenntnis des molekularen Landéschen 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 H_2CO , H_2CS und F_2CO , deren g -Tensoren bekannt sind⁵.

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 H_2CO . Es ist jedoch nicht möglich, die elektronischen Korrekturen von H_2CO zu übernehmen, da H_2CO andere Hauptträgheitsmomente besitzt als CSFCl . Wir haben versucht, den g -Tensor von F_2CS 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 kann⁶.

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 Strukturfehlern⁷.

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 Konaka⁸ von der Anharmonizitätskonstanten a_3 abhängig ist:

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

ist, folgt

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

Die Anharmonizitätskonstanten a_3 werden von Kuchitsu und Morino⁹ 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_2 abgeschätzt werden. Da die Werte von CF und CJ etwas höher liegen als die arithmetischen Mittelwerte von C_2 und F_2 bzw. C_2 und J_2 , wurde auch dem Mittelwert von C_2 und Cl_2 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 $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$.

	$^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$
$\Delta r_z(\text{CS})$	0,000 010	0,000 021	0,000 028
$\Delta r_z(\text{CF})$	0,000 006	0,000 007	0,000 014
$\Delta r_z(\text{CCl})$	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 dieselben 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 CSFCl aus A, B.

Spezies	I, II, III, IV	I, III, IV	I, II, IV	II, III, IV	I, II, III
r_{CS} [Å]	1,5957 2	1,5954 1	1,5960 3	1,5955 1	1,5957 3
r_{CF} [Å]	1,3265 2	1,3269 2	1,3268 2	1,3273 3	1,3264 2
r_{CCl} [Å]	1,7188 2	1,7189 2	1,7182 2	1,7184 1	1,7189 3
$\angle \text{SCF}$	123,99° 2	123,99° 2	123,95° 2	123,95° 1	124,00° 2
$\angle \text{SCCl}$	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 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 Kuchitsu⁷ 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 überein¹⁰ 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 Konaka⁸ sowie Kuchitsu¹¹ abgeschätzt. Die Werte sind in Tabelle 8 mit aufgeführt.

Tab. 8. Strukturparameter von Chlorfluorthiocarbonyl [Å] bzw. [°].

	r_0	r_z''	r_z'	r_z	r_e	r_a^0 ¹⁰	r_g ¹⁰	r_{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
$\angle \text{SCCl}$	127,13° 5	127,35° 12	127,18° 3	127,00° 1	127,00° 10	127,15°		127,50° 7
$\angle \text{SCF}$	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	0	-10	-5	0	-1
$\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	-9	61	30	4	24	12	-1	3
$\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$	6	79	40	0	18	10	-2	3
$\text{C}^{34}\text{SF}^{37}\text{Cl}$	15	178	91	-26	13	5	-17	13
	$\Delta A_{z''}$	$\Delta B_{z''}$	$\Delta C_{z''}$	$\Delta A_{z'}$	$\Delta B_{z'}$	$\Delta C_{z'}$	ΔA_z	ΔB_z
							ΔC_z	

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}S und ^{37}Cl und hieraus den Abstand $\overline{\text{SCl}} = 2,9643 \text{ \AA} \pm 0,0001 \text{ \AA}$. Zweitens konnten wir im Schwerpunktsystem der doppelt isotopierten Spezies den Abstand von ^{32}S und ^{35}Cl berechnen. Es ergab sich $\overline{\text{SCl}} = 2,9641 \text{ \AA} \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Die Ergebnisse stimmen also gut überein. Die r_0 -Struktur liefert $\overline{\text{SCl}} = 2,9650 \text{ \AA}$ und die r_z -Struktur $\overline{\text{SCl}} = 2,9669 \text{ \AA}$.

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 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.

- ¹ 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].
- ² V. Typke, Z. Naturforsch. **26 a**, 1775 [1971].
- ³ H. J. Kohrmann, Dissertation Universität Tübingen; F. Gleisberg, A. Haberl u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **30 a**, 549 [1975].
- ⁴ T. Oka u. Y. Morino, J. Spectr. **6**, 472 [1961].
- ⁵ 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].

- ⁶ Y. Morino, K. Kuchitsu u. T. Oka, J. Chem. Phys. **36**, 1108 [1962].
- ⁷ 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].
- ⁸ K. Kuchitsu u. S. Konaka, J. Chem. Phys. **45**, 4343 [1966].
- ⁹ K. Kuchitsu u. Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Jap. **38**, 805 [1965].
- ¹⁰ F. Gleisberg, A. Haberl u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **30 a**, 549 [1975].
- ¹¹ K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. **44**, 906 [1966].