ETH zürich

ETH Library

Schwingungsspektren, Valenzkraftkonstanten und Barriere der internen Rotation von 8 isotopen Modifikationen des 2-Chlorpropens

Doctoral Thesis

Author(s):
Hunziker, Heinrich

Publication date:
1964

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098911

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 3495

Schwingungsspektren, Valenzkraftkonstanten und Barriere der internen Rotation von 8 isotopen Modifikationen des 2-Chlorpropens

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

HEINRICH HUNZIKER
dipl. Naturwissenschafter ETH
von Gontenschwil und Aarau (Kt. Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. Hs. H. Günthard
Korreferent: Herr Prof. H. Primas

Juris-Verlag Zürich
1964

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	4
1.	Einleitung	5
2.	Experimenteller Teil	7
	2.1. Herstellung und Reinheit der isotopen Modifikationen	7
	2.2. Infrarotspektren	8
	2.3. Ramanspektren	8
3.	Zuordnungen	20
4.	Normalkoordinatenrechnung	22
	4.1. Koordinaten	22
	4.2. G-Matrizen	24
	4.3. F-Matrizen	25
	4.4. Berechnung der Frequenzen	27
	4.5. Berechnung der Kraftkonstanten	28
	4.6. Diskussion der Resultate	36
	4.7. Isotopenverschiebung durch Cl^{37}	37
5.	Barriere der internen Rotation	38
	5.1. Resultate für ein halbstarres Modell	38
	5.2. Kopplung der Torsionsbewegung mit Gerüstschwingungen	41
	Zusammenfassung	43
	Anhang 1	
	Anhang 2	
	Literaturverzeichnis	49
	Lebenslauf	

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Assistentenzeit am Institut für Physikalische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard. Ich möchte ihm an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen für die Unterstützung und Ermutigung, die er mir während dieser Zeit zuteil werden liess.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn dipl. Math. E. T. H. Alfred Ganz, der für die umfangreiche Programmierung meiner Rechnungen für die "ERMETH" viel von seiner Zeit geopfert hat. Für ihre Mitarbeit danken möchte ich ferner den Herren dipl. Natw. E. T. H. Rolf Meyer und dipl. Natw. E. T. H. Walter Good, die den grössten Teil der isotopen Modifikationen des 2-Chlorpropens herstellten und die Elemente der G-Matrizen kontrollierten, sowie Herrn dipl. Ing. Chem. E. T. H. Hermann Fuhrer, der mir für die Bestimmung der Ramanspektren seine Hilfe lieh.

SCHWINGUNGSSPEKTREN, VALENZKRAFTKONSTANTEN UND BARRIERE DER INTERNEN ROTATION VON 8 ISOTOPEN MODIFIKATIONEN DES 2-CHLORPROPENS

1. Einleitung

Das Interesse an einer Untersuchung des 2-Chlorpropenmoleküls ergab sich daraus, dass von der Bestimmung der Barrieren der internen Rotation in der Reihe der 2-Halogenpropene ein besseres Verständnis dieser Barrieren erwartet werden kann. Die Barriere von 2-Fluorpropen wurde schon bestimmt von Pierce und O'Reilly (1) und von Fately und Miller (2). Eine Anzahl von isotopen Modifikationen des 2-Brom- und des 2-Jodpropens, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit hergestellt wurden, werden in nächster Zeit in unserem Laboratorium untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der Konstruktion und Berechnung eines in geeigneter Weise beschränkten Valenzkraftpotentials für das 2-Chlorpropenmolekül. Den Ausgangspunkt dazu bildet die Analyse der Schwingungsspektren von 8 isotopen Modifikationen. Diese werden im folgenden mit den aus Tab. 1 ersichtlichen Abkürzungen bezeichnet. Es war für die Berechnung der Kraftkonstanten unumgänglich, durch Messungen im fernen Infrarot die tiefen Gerüstfrequenzen zu bestimmen; dabei wurden auch die $0 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 2$ Uebergänge der internen Rotation beobachtet, was die Bestimmung der Barriere ermöglichte.

Tab. 1 Bildungsreaktionen, Formeln und Abkürzungen für die 8 isotopen Modifikationen

Reaktion	Produkt	Abkürzung
$HC \equiv C - CH_3 + HCl$	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}$	M1
$HC \equiv C - CH_3 + DCl$	$\begin{matrix} D \\ H \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}$	M2
$DC \equiv C - CH_3 + HCl$	$\begin{matrix} H \\ D \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}$	M3
$DC \equiv C - CH_3 + DCl$	$\begin{matrix} D \\ D \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}$	M4
$DC \equiv C - CD_3 + DCl$	$\begin{matrix} D \\ D \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CD_3 \\ Cl \end{matrix}$	M5
$DC \equiv C - CD_3 + HCl$	$\begin{matrix} H \\ D \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CD_3 \\ Cl \end{matrix}$	M6
$HC \equiv C - CD_3 + DCl$	$\begin{matrix} D \\ H \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CD_3 \\ Cl \end{matrix}$	M7
$HC \equiv C - CD_3 + HCl$	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} CD_3 \\ Cl \end{matrix}$	M8

2. Experimenteller Teil

2.1. Herstellung und Reinheit der isotopen Modifikationen

Die Herstellung erfolgte mit Hilfe der in Tab. 1 aufgeführten Anlagerungsreaktionen. DCl wurde erhalten durch Umsetzung von $SiCl_4$ mit D_2O. Die 4 isotopen Modifikationen des Propins wurden nach einem von Leitch und Renaud (3) beschriebenen Verfahren hergestellt, das einige Abänderungen erfuhr (4). Die Anlagerungen fanden in der flüssigen Phase statt. Aequimolare Mengen der Edukte wurden zusammen mit $HgCl_2$, das als Katalysator diente, in dicke Pyrexrohre eingeschmolzen und während 20 Stunden auf 50^oC erhitzt.

Die Reinigung der Produkte geschah durch wiederholte Blasendestillation. Für die Spektren im fernen Infrarot verwendete Proben wurden aus einem Aceton-Trockeneis-Bad destilliert, um Wasserspuren zu entfernen.

In einigen Spektren zeigen sich Verunreinigungen von HCl (M1) und von Propin (M1, M2, M6, M7). In den Spektren von M7 treten Banden einer unbekannten Verunreinigung auf bei 982, 620, 536 und 163 cm^{-1}. Die meisten Proben enthielten weitere isotope Modifikationen als Verunreinigungen. Tab. 2 gibt die Resultate einer massenspektroskopischen Analyse wieder. Die Anteile der cis-trans Isomeren mit demselben Molekulargewicht können anhand der Infrarotspektren geschätzt werden.

Tab. 2 Probenzusammensetzung der deuterierten Modifikationen in At. %. Der mittlere Fehler beträgt etwa 0.5 At. %.

	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
d_0	15.4	2.5	0.3			0.4	0.7
d_1	77.9	94.3	23.8		0.2	1.3	
d_2	6.7	3.2	72.2		0.3	0.3	3.0
d_3			3.7	0.6	4.7	8.3	92.4
d_4				5.0	77.4	86.2	3.9
d_5				94.4	17.4	3.5	

2.2. Infrarotspektren

Der Druck in Torr (mm Hg) und die Zellenlänge sind neben den Spektren in den Fig. 1, 2 und 3 aufgeführt. Die Unsicherheit der Frequenz der Bandenmitte ist in den Tab. 3 - 10 für jede Bande einzeln angegeben.

Für das Gebiet 3500 - 400 cm^{-1} wurde ein Perkin-Elmer Mod. 125 Spektrophotometer verwendet. Die spektrale Spaltbreite betrug 0,6 bis 1,4 cm^{-1}.

Die Spektren im fernen Infrarot von 420 bis 130 cm^{-1} wurden mit einem Perkin-Elmer Mod. 301 Doppelstrahlgerät aufgenommen. Als Zellenfenster fanden 1 mm dicke Polyäthylenscheiben Verwendung, deren Aussenseite für das Gebiet 220 - 130 cm^{-1} zur Vermeidung von Interferenzen aufgerauht war. Bis zu 10 % des 2-Chlorpropen-Gases wurden während der Registrierzeit eines Spektrums durch das Polyäthylen absorbiert. Die berechnete spektrale Spaltbreite betrug (in cm^{-1}) 3,4 bei 350, 1,5 bei 190 und 1,3 bei 140.

2.3. Ramanspektren

Nur 2 isotope Modifikationen (M4 und M5) wurden in Mengen hergestellt, die für die Bestimmung des Ramanspektrums ausreichten. Mit 3 - 4 ml Substanz war eine Belichtungszeit von 12 Stunden notwendig. Die Temperatur der Proben wurde mit Hilfe eines Kühlkreislaufes bei 25°C gehalten.

Es stand ein Spektrometer mit 3 Prismen zur Verfügung, das bei 4358 Å eine Lineardispersion von 8,0 Å/mm aufweist. Die Platten wurden auf einem Joyce Mikrodensitometer ausgemessen, und die Frequenzeichung erfolgte mittels eines Eisenbogenspektrums. Es wurde nur das e-Spektrum analysiert. Die Unsicherheit für die Ramanfrequenzen beträgt durchwegs etwa ± 5 cm^{-1}.

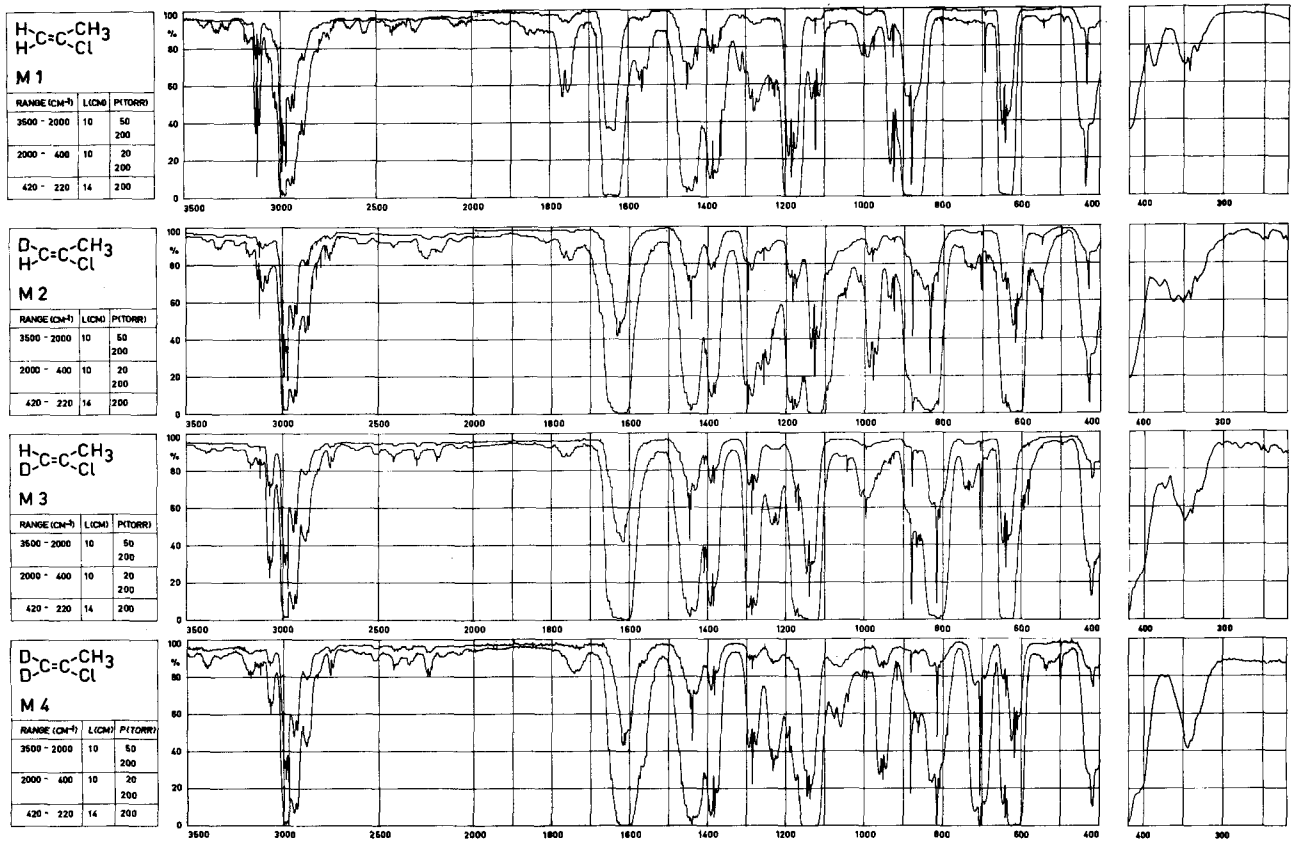

Fig. 1 Infrarotspektren von M1, M2, M3 und M4

Fig. 2 Infrarotspektren von M5, M6, M7 und M8

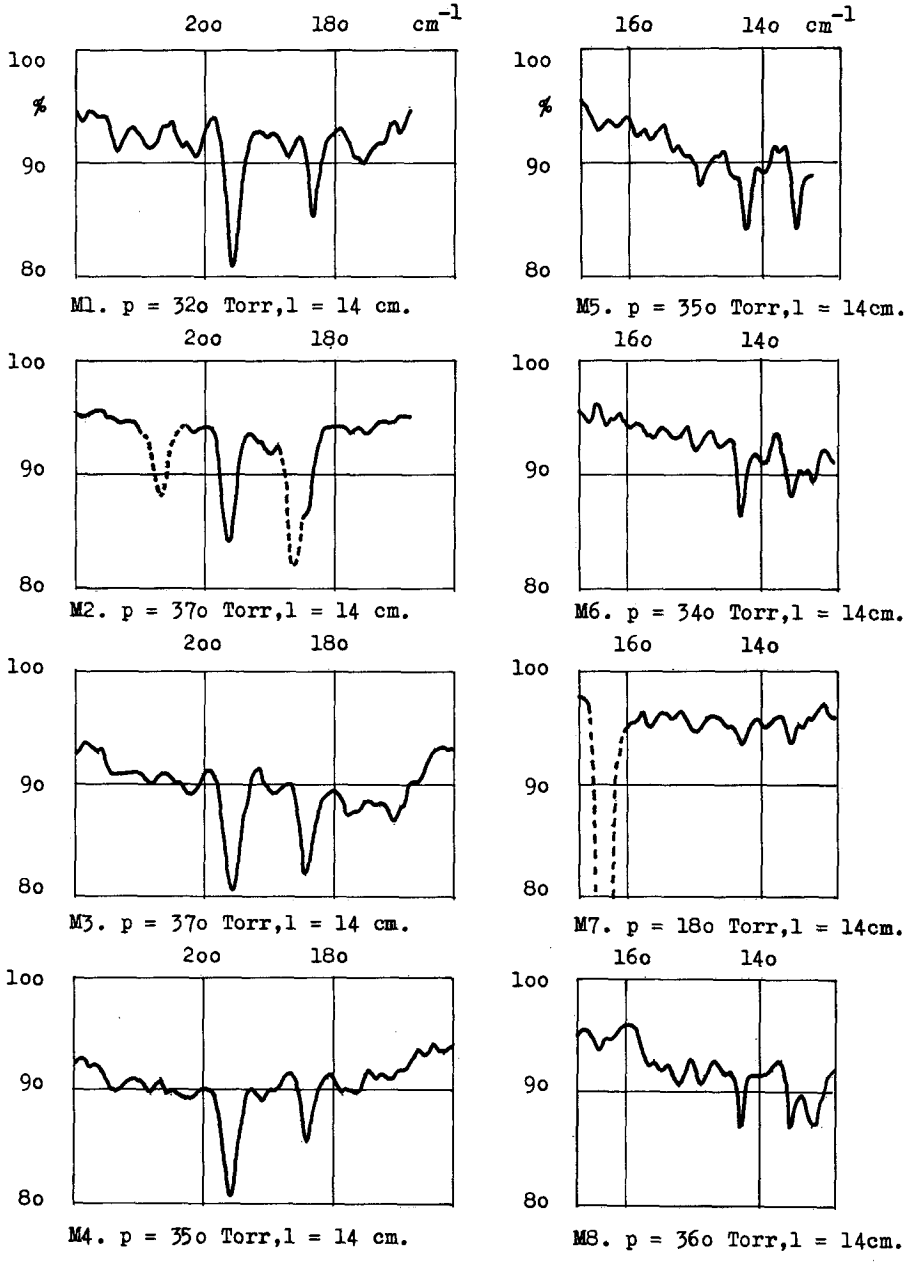

Fig. 3 Uebergänge der internen Rotation im fernen Infrarot. (Die gestrichelten Banden rühren von Verunreinigungen her.)

Tab. 3 Infrarot- und Ramanspektrum von M1.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)				Raman (flüssig)			
	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bden-form	Bem.	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Pol.	Bem.
$\nu_1(a')$	3121 ± 3	s	A		3114	6b	dp	
	3064 ± 3	w	A		3049	2		
$\nu_2(a')$	3025 ± 3	w	A		3016	5		
$\nu_3(a')$	2992 ± 3	vs	A		2980	5		
$\nu_{15}(a'')$	2973 ± 3	vs	C		2962	3		
$\nu_4(a')$	2940 ± 5	s	B		2926	8	p	
					2917	3		
$2\nu_{16}(A')$	2890 ±10	m						
$2\nu_8(A')$	2755 ± 5	vw	B		2726	0.5		
$2\nu_{18}(A')$	1760 ± 3	m	B					
$\nu_5(a')$	1645 ± 5	vs			1640	10	p	
$\nu_{11}+\nu_{12}(A')$ } $\nu_{18}+\nu_{19}(A')$ }	1565 ± 2	m	A					
$\nu_{16}(a'')$	1450 ± 2	s	C		} 1443	4	dp	
$\nu_6(a')$	1450 ± 5	s						
$\nu_7(a')$	1424 ± 2	m			1413	6b	p	
$\nu_8(a')$	1382 ± 2	s	A		1365	4	p	
	1364 ± 2	m						
$\nu_{18}+\nu_{20}(A')$	1309 ± 3	w	B					
$2\nu_{12}(A')$	1279 ± 3	m	A					
$\nu_9(a')$	1184 ± 2	vs	A		1175	2	dp	
$\nu_{19}+\nu_{20}(A')$	1123 ± 2	m	A		1107	1		
$\nu_{17}(a'')$	1046.3± 0.3	vw	C	1)	1034	0.5		
$\nu_{10}(a')$	999 ± 3	w	B		998	6	p	
$\nu_{11}(a')$	926 ± 2	s	A		925	4	p	
$\nu_{18}(a'')$	879 ± 2	vs	C		876	3b	dp	
$\nu_{19}(a'')$	692 ± 2	w	C		698	0.5		
$\nu_{12}(a')$	641 ± 2	vs	A		630	10	p	
	542 ± 2	w	A					
$\nu_{20}(a'')$	434 ± 2	s	C		436	3	dp	
$\nu_{13}(a')$	396 ± 2	m	B		397	8	p	
$\nu_{14}(a')$	343 ± 1	m	A		345	5b	dp	
$\nu_{21}(a'')$ 0→1	195.5± 0.5	vw	C					
$\nu_{21}(a'')$ 1→2	183.2± 0.5	vw	C					

1) Hochauflösungsspektrum (nicht abgebildet).

Tab. 4 Infrarotspektrum von M2.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)			
	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bden-form	Bem.
$\nu_1(a')$	3090 ± 5	m	B	
$\nu_2(a')$	2991 ± 3	vs	A	
$\nu_{15}(a'')$	2974 ± 3	vs	C	
$\nu_3(a')$	2940 ± 5	s	B	
$2\nu_{16}(A')$	2870 ±10	m		
$2\nu_7(A')$	2750 ± 5	w	B	
$\nu_4(a')$	2260 ±20	w		
$\nu_5(a')$	1624 ± 5	vs		
$\nu_{16}(a'')$	1442 ± 2	s	C	
$\nu_6(a')$	1440 ± 5	s		
$\nu_{10}+\nu_{20}(A'')$	1407 ± 2	w		
$\nu_7(a')$	1382 ± 2	s	A	
$\nu_8(a')$	1296 ± 2	s	A	
$\nu_{18}+\nu_{20}(A')$	1257 ± 2	m	A	
$2\nu_{12}(A')$	1233 ± 2	w		
$\nu_9(a')$	1127 ± 2	vs	A	
$2\nu_{19}(A')$	1095 ± 2	m	A	
$\nu_{17}(a'')$	1048 ± 2	w	C	
	1007 ± 5	w		
$\nu_{10}(a')$	979 ± 2	s	A	1)
$\nu_{18}(a'')$	835 ± 2	vs	C	
$\nu_{11}(a')$?	827 ± 2	m		2)
	729 ± 2	w	A	
$\nu_{12}(a')$	617 ± 2	vs	A	
$\nu_{19}(a'')$	548 ± 2	m	C	
$\nu_{20}(a'')$	429 ± 2	s	C	
$\nu_{13}(a')$	374 ± 2	m	B	
$\nu_{14}(a')$	343 ± 1	m	A	
$\nu_{21}(a'')$ 0 → 1	196.0 ± 0.5	vw	C	
$\nu_{21}(a'')$ 1 → 2	184.1 ± 0.5	vw	C	

1) Gestört durch $\nu_{19} + \nu_{20}(A') = 977\ cm^{-1}$.

2) Zuordnung unsicher. Für $\nu_{11}(a')$ ergibt sich mit den berechneten Kraftkonstanten 858 cm^{-1} (siehe Tab. 12).

Tab. 5 Infrarotspektrum von M3.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)			
	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bden-form	Bem.
$\nu_1(a')$	3069 ± 3	s	A	
$\nu_2(a')$	2988 ± 3	vs	A	
$\nu_{15}(a'')$	2973 ± 3	vs	C	
$\nu_3(a')$	2938 ± 5	s	B	
$2\nu_{16}(A')$	2880 ±10	m		
$2\nu_7(A')$	2750 ± 5	w	B	
$\nu_4(a')$	2300 ± 3	w	A	
$\nu_5(a')$	1623 ±10	vs		
$\nu_{16}(a'')$	1445 ± 2	s	C	
$\nu_6(a')$	1440 ± 5	s		
$\nu_{10}+\nu_{20}(A'')$	1409 ± 2	w		
$\nu_7(a')$	1384 ± 2	s	A	
$\nu_8(a')$	1286 ± 2	s	A	
$\nu_{18}+\nu_{20}(A')$	1228 ± 2	m	A	
$2\nu_{19}(A')$	1166 ± 2	m	A	
$\nu_9(a')$	1138 ± 2	vs	A	
$\nu_{17}(a'')$	1044 ± 2	w	C	
$\nu_{19}+\nu_{20}(A')$	1000 ± 5	m		
$\nu_{10}(a')$	995 ± 2	m	A	
	866 ± 2	w		
$\nu_{18}(a'')$	815 ± 2	vs	C	
$\nu_{11}(a')$?	808 ± 2	m		1)
	735 ± 2	m	A	
$\nu_{12}(a')$	640 ± 2	vs	A	
$\nu_{19}(a'')$	582 ± 2	w	C	
$\nu_{20}(a'')$	420 ± 3	s	C	
$\nu_{13}(a')$	369 ± 3	m	B	
$\nu_{14}(a')$	340 ± 1	m	A	
$\nu_{21}(a'')$ 0 → 1	195.5 ± 0.5	vw	C	
$\nu_{21}(a'')$ 1 → 2	184.1 ± 0.5	vw	C	

1) Zuordnung unsicher. Es könnte sich auch um einen Uebergang $\nu_{18}(a'')$ handeln, der von einem angeregten Torsionszustand ausgeht.

Tab. 6 Infrarot- und Ramanspektrum von M4.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)				Raman (flüssig)	
	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bden-form	Bem.	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.
$\nu_1(a')$	2989 ± 3	vs	A		2980	m,b
$\nu_{15}(a'')$	2973 ± 3	vs	C			
$\nu_2(a')$	2938 ± 5	s	B		2935	s
$2\nu_{16}(A')$	2880 ±10	m				
$2\nu_7(A')$	2750 ± 5	w	B			
$\nu_3(a')$	2335 ± 5	w			2330	w
$\nu_4(a')$	2235 ±15	w		2)	2220	m
$\nu_5(a')$	1611 ± 2	vs	A		1610	s
$2\nu_{11}(A')$	1573 ± 2	m	A		1565	w
$\nu_{16}(a'')$	1439 ± 2	s	C		1435	m
$\nu_6(a')$	1437 ± 5	s				
$\nu_7(a')$	1383 ± 2	s	A		1380	w
$2\nu_{12}(A')$	1233 ± 2	m	A			
$\nu_8(a')$	1145 ± 2	vs	A		1145	s
$\nu_9(a')$	1071 ± 3	m	B			
$\nu_{17}(a'')$?	1044.0± 0.3	vw		3)		
$\nu_{10}(a')$	952 ± 2	m	A		950	m
$\nu_{19}+\nu_{20}(A')$	916 ± 2	w				
$\nu_{11}(a')$	789 ± 2	w			780	m
$\nu_{18}(a'')$	706 ± 2	vs	C		708	m
$\nu_{12}(a')$	617 ± 2	vs	A		608	s
$\nu_{19}(a'')$	501 ± 2	m	C		505	w
$\nu_{20}(a'')$	418 ± 3	s	C		410	w
$\nu_{13}(a')$	352 ± 3	m		4)	340	s
$\nu_{14}(a')$	339 ± 2	m	A			
$\nu_{21}(a'')$ 0 → 1	195.4 ± 0.5	vw	C			
$\nu_{21}(a'')$ 1 → 2	183.7 ± 0.5	vw	C			

1) Die Unsicherheit der Ramanfrequenzen beträgt etwa ± 5 cm^{-1}.

2) Ueberlappt durch eine Verunreinigung von M8.

3) Hochauflösungsspektrum (nicht abgebildet). Zwischen 2 intensiveren Banden des als Verunreinigung auftretenden M8. Es könnte sich auch um $\nu_{14} + \nu_{18}(A'')$ = 1045 cm^{-1} handeln.

4) Für die Berechnung der Kraftkonstanten wurde der Wert 365 cm^{-1} verwendet.

Tab. 7 Infrarot- und Ramanspektrum von M5.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)					Raman (flüssig)		
	Frequenz cm^{-1}		Rel. Int.	Bden-form	Bem.	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bem.
$\nu_1(a')$	2375	± 5	w	A		2370	m	
$\nu_2(a')$	2242	± 3	s	A				
$\nu_{15}(a'')$	2229	± 3	s	C		2240	s,b	
$\nu_3(a')$	2210	± 3	w					
$\nu_4(a')$	2125	± 5	m			2120	s	
$2\nu_{16}(A')$	2070	± 5	m					
$2\nu_8(A')$	2045	±10	w,sh					
$\nu_5(a')$	1603	± 3	vs	B		1613	s	
$2\nu_{11}(A')$	1497	± 5	w			1505	w	
$2\nu_{18}(A')$	1401	± 3	m	B		1398	w	
$\nu_{11}+\nu_{12}(A')$	1349	± 2	w	A				
$\nu_{18}+\nu_{19}(A')$	1201	± 2	m					
$2\nu_{12}(A')$	1196	± 2	m					
$\nu_6(a')$	1173	± 3	vs	A				
	1092	± 2	w	A				
$\nu_{18}+\nu_{20}(A')$	1085	± 2	w					
$\nu_7(a')$					2)	1050	m,sh	
$\nu_{16}(a'')$	1042	± 2	vs	C		1038	s	
$\nu_8(a')$	1035	± 2	vs					
$\nu_9(a')$	1022	± 2	vs	A		1018	s	
$\nu_{17}(a'')$	856	± 2	w					
$\nu_{10}(a')$	809	± 3	w	B		812	s	
$\nu_{11}(a')$	750	± 2	m	A		747	w	
$\nu_{18}(a'')$	701	± 2	vs	C		705	m	
$\nu_{12}(a')$	598	± 2	vs	A		596	s	
$\nu_{19}(a'')$	500	± 2	m	C		495	w,sh	3)
$\nu_{20}(a'')$	385	± 1	s	C		385	w	
$\nu_{13}(a')$	342	± 2	m	B		347	s	
$\nu_{14}(a')$	311	± 1	m	A		314	w	
$\nu_{21}(a'')$ 0 → 1	141.8	± 0.5	vw					
$\nu_{21}(a'')$ 1 → 2	134.2	± 0.5	vw					

1) Die Unsicherheit der Ramanfrequenzen beträgt etwa ± 5 cm^{-1}.

2) Der R-Zweig ist bei 1060 cm^{-1} als Schulter sichtbar.

3) Schulter von 2240 (k-err.).

Tab. 8 Infrarotspektrum von M6.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)			
	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bden-form	Bem.
$\nu_1(a')$	3068 ± 3	s	A	
$\nu_2(a')$	2295 ±1o	w		
$\nu_3(a')$	2245 ± 3	s	A	
$\nu_{15}(a'')$	2231 ± 3	s	C	
$\nu_4(a')$	2125 ± 3	m	A	
$2\nu_{16}(A')$	2o73 ± 3	m	A	
$2\nu_9(A')$	2o45 ± 5	w,sh		
	1737 ± 5	m		
$\nu_5(a')$	162o ± 3	vs	B	
$\nu_{11}+\nu_{12}(A')$?	143o ± 5	w		
$\nu_{18}+\nu_{19}(A')$	1375 ±1o	w		
$\nu_6(a')$	1278 ± 2	s	A	
$2\nu_{12}(A')$	1221 ± 2	m	A	
$\nu_{18}+\nu_{2o}(A')$	1182 ± 2	m		
$\nu_7(a')$	1175 ± 2	vs	A	
$\nu_8(a')$	1o52 ± 2	m	A	
$\nu_{16}(a'')$	1o42 ± 2	vs	C	
$\nu_9(a')$	1o23 ± 2	vs	A	
	987 ± 2	m	A	
$\nu_{17}(a'')$	874 ± 2	s	C	1)
$\nu_{1o}(a')$	822 ± 2	m		
$\nu_{18}(a'')$	796 ± 2	vs	C	
$\nu_{11}(a')$?	76o ± 5	w,sh		
$\nu_{12}(a')$	611 ± 2	vs	A	
$\nu_{19}(a'')$	582.o± o.5	w		2)
$\nu_{2o}(a'')$	385 ± 1	s	C	
$\nu_{13}(a')$	361 ± 3	w	B	
$\nu_{14}(a')$	312 ± 1	m	A	
$\nu_{21}(a'')$ o → 1	142.6± o.5	vw		
$\nu_{21}(a'')$ 1 → 2	134.8± o.5	vw		

1) Q-Zweig in 4 Komponenten aufgespalten.

2) Hochauflösungsspektrum (nicht abgebildet).

Tab. 9 Infrarotspektrum von M7.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)			
	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bden-form	Bem.
$\nu_1(a')$	3090 ± 3	w	B	
$\nu_2(a')$	2275 ± 5	w,sh		
$\nu_3(a')$	2245 ± 3	s	A	
$\nu_{15}(a'')$	2229 ± 3	s	C	
$\nu_4(a')$	2120 ± 3	m	B	
$2\nu_{16}(A')$	2073 ± 3	m	A	
$2\nu_9(A')$	2055 ± 5	w,sh		
$2\nu_{18}(A')$	1663 ± 5	m		
$\nu_5(a')$	1610 ± 5	vs		
$\nu_6(a')$	1297 ± 2	vs	A	
$\nu_{18}+\nu_{20}(A')$	1225 ± 2	m	A	
$\nu_7(a')$	1134 ± 2	vs	A	
$\nu_8(a')$	1050 ± 3	w,sh		
$\nu_{16}(a'')$	1042 ± 2	vs	C	
$\nu_9(a')$	1029 ± 2	vs	A	
$\nu_{19}+\nu_{20}(A')$	937 ± 3	w	A	
$\nu_{17}(a'')$	864 ± 2	s	C	1)
$\nu_{18}(a'')$	832 ± 2	vs	C	
$\nu_{11}(a')$	777 ± 2	m	A	2)
$\nu_{12}(a')$	599 ± 2	vs	A	
$\nu_{19}(a'')$	544 ± 2	s	C	
$\nu_{20}(a'')$	396 ± 1	s	C	
$\nu_{13}(a')$	366 ± 1	m	A	
$\nu_{14}(a')$	311 ± 2	m	A	
$\nu_{21}(a'')$ 0 → 1	143.0 ± 0.5	vw		
$\nu_{21}(a'')$ 1 → 2	135.0 ± 0.5	vw		

1) Zum Teil überlappt durch das als Verunreinigung auftretende M8. Q-Zweig in 3 Komponenten aufgespalten.

2) $\nu_{10}(a')$ wird wahrscheinlich von $\nu_{18}(a'')$ überdeckt.

Tab. 10 Infrarotspektrum von M8.

Zuordnung	Infrarot (gasf.)			
	Frequenz cm^{-1}	Rel. Int.	Bden-form	Bem.
$\nu_1(a')$	3120 ± 3	s	A	
	3057 ± 3	m	A	
$\nu_2(a')$	3013 ± 5	m		
$\nu_3(a')$	2245 ± 3	s	A	
$\nu_{15}(a'')$	2233 ± 3	s		
	2223 ± 3	s	C	
$\{\nu_4(a')$	2157 ± 3	m		1)
$2\nu_8(A')\}$	2110 ± 5	m		
$2\nu_{16}(A')$	2070 ± 3	m	B	
$2\nu_{18}(A')$	1760 ±10	m		
$\nu_5(a')$	1640 ± 5	vs	B	
$\nu_{17}+\nu_{19}(A')$	1562 ± 2	w	A	
$\nu_6(a')$	1402 ± 3	m	B	
	1336 ± 2	w	A	
$\nu_{17}+\nu_{20}(A')$	1278 ± 5	m		
$2\nu_{12}(A')$	1225 ± 2	s	A	
$\nu_7(a')$	1190 ± 2	vs	A	
$\nu_8(a')$	1071 ± 2	w	A	
$\nu_9(a')$	1050.6± 0.3	s	A	2)
$\nu_{16}(a'')$	1042.4± 0.5	s	C	2)
$\nu_{17}(a'')$	882 ± 2	vs	C	
$\nu_{10}(a')$	876 ± 2	s		
$\nu_{18}(a'')$	864 ± 2	vs	C	3)
$\nu_{11}(a')$	823 ± 2	s	A	
	751 ± 2	w		
$\nu_{19}(a'')$	685 ± 2	m	C	
$\nu_{12}(a')$	612 ± 2	vs	A	
$\nu_{20}(a'')$	399 ± 1	s	C	
$\nu_{13}(a')$	380 ± 5	w		4)
$\nu_{14}(a')$	313 ± 1	m	A	
$\nu_{21}(a'')$ 0 → 1	142.8± 0.5	vw		
$\nu_{21}(a'')$ 1 → 2	135.0± 0.5	vw		

1) Wahrscheinlich ein Fermiresonanz-Doublett mit der mittleren Fequenz 2134 cm^{-1}.

2) Hochauflösungsspektrum (nicht abgebildet).

3) Q-Zweig in 3 Komponenten aufgespalten.

4) Geschätzt auf Grund der Bandenenveloppe von $\nu_{20}(a'')$.

3. Zuordnungen

Es wird angenommen, dass das 2-Chlorpropenmolekül C_s-Symmetrie besitzt, welche für alle 8 isotopen Modifikationen unverändert bleibt. Die (14 a' + 7 a'') Grundschwingungen sind alle infrarot- und ramanaktiv. Sie weisen in den Infrarot-Gasspektren Bandenenveloppen vom Typ C auf für Spezies a'' und aus den Typen A und B gemischte für Spezies a'. In den Tab. 3 - 10 werden Banden von gemischtem Typ mit einem deutlich erkennbaren Q-Zweig als A-Banden bezeichnet. Als Bandenzentrum wurde jeweils das Maximum des Q-Zweiges genommen oder das Minimum zwischen R- und P-Zweig im Falle von B-Banden.

Die Fig. 1 - 3 zeigen die beobachteten Infrarotspektren. Die Frequenzen sind zusammen mit den Ramandaten in den Tab. 3 - 10 aufgeführt. Die in diesen Tabellen durchgeführte Zuordnung stützt sich zur Hauptsache auf Normalkoordinatenrechnungen mit einer Approximation nullter Ordnung für die Kraftkonstanten. Eine solche wurde erhalten durch Vergleich und Uebernahme von Literaturdaten für Aethan (5), Aethylen (6), methyl- und halogensubstituierte Aethylene (6)(7)(8)(9) und Methylhalogenide (10)(11). Die übernommenen Kraftkonstanten sind in Tab. 14 und die aus ihnen berechneten Frequenzen in den Tab. 12 und 13 aufgeführt. Die Einzelheiten der Rechnung werden im Abschnitt 4 beschrieben.

Ausgehend von den beiden Extremfällen M1 und M5, bei denen die Zuordnung durch Ramanspektren gestützt werden konnte, wurden die Grundschwingungen der übrigen isotopen Modifikationen identifiziert. Dabei dienten vor allem die berechneten Isotopenverschiebungen der Frequenzen sowie die Normalkoordinaten als wichtige Hilfsmittel. Bandenkorrelationstafeln und der Vergleich mit den Spektren von Propen und Propen-d_6 (12)(13), cis- und trans-1-Brompropen (14) und verschiedenen isotopen Modifikationen von Aethylen (15) erwiesen sich ebenfalls als nützlich. Anstelle einer ungefähren Beschreibung der Grundschwingungen werden in den Tab. 12 und 13 die Normalkoordinaten aufgeführt.

Für eine beschränkte Zahl binärer Oberton- und Kombinationsschwingungen, die entweder in den Spektren der meisten isotopen Modifikationen auftreten oder die beträchtliche Intensität aufweisen, sind ebenfalls Zuordnungen angegeben, doch nur dann, wenn dieselbe Kombination in den Spektren von mindestens 2 Modifikationen auftritt.

Einige Banden weisen mehrfache Q-Zweige auf. Dies ist besonders auffällig bei den CD_2-"wagging"-Frequenzen ν_{17}(a'') von M6 und M7 und ν_{18}(a'') von M8.

Die schwächeren Komponenten dieser Multipletts müssen Uebergängen zugeschrieben werden, die von angeregten Zuständen der Methyltorsion $\nu_{21}(a'')$ ausgehen. Wie im Abschnitt 4.7. gezeigt wird, kommt der Cl^{37} Isotopeneffekt als Ursache dieser Aufspaltungen nicht in Frage.

Das von Kohlrausch (16) beobachtete Ramanspektrum von M1 ist in Tab. 3 zu Vergleichszwecken ebenfalls aufgeführt. In den Tab. 3 - 10 werden die Bezeichnungen von Herzberg (17) verwendet.

4. Normalkoordinatenrechnung

Das Schwingungsproblem wurde mit Hilfe eines Systems von internen Symmetriekoordinaten formuliert. Diese Methode ist ausführlich beschrieben in dem Buch von Wilson, Decius und Cross (18). Die hier verwendete Bezeichnungsweise stimmt mit derjenigen dieser Autoren überein.

4.1. Koordinaten

Die Definition der Streck- und einfachen Valenzwinkelkoordinaten geht aus Fig. 4 hervor, in der auch die verwendete Atomnumerierung angegeben ist. Die "wagging"- und Torsionskoordinaten werden durch die folgenden Formeln festgesetzt:

$$\sin \gamma_w = \frac{e_{15} \times e_{16}}{\sin \beta_1} \cdot e_{12}$$

$$\sin \Gamma_w = \frac{e_{23} \times e_{24}}{\sin \beta_2} \cdot e_{12}$$

$$\cos T = \left(\frac{e_{15} \times e_{16}}{\sin \beta_1} \times e_{12} \frac{1}{\cos \gamma_w}\right)\left(\frac{e_{24} \times e_{23}}{\sin \beta_2} \times e_{12} \frac{1}{\cos \Gamma_w}\right)$$

$$\Delta \tau = 1/3 \sum_{i=7}^{9} \Delta \tau_i, \quad \cos \tau_i = \left(\frac{e_{12} \times e_{23}}{\sin \alpha_3}\right)\left(\frac{e_{23} \times e_{3i}}{\sin \varphi_i}\right)$$

Die e_{ij} sind Einheitsvektoren von Atom i zu Atom j. Koordinaten, die die Atome 8 und 9 nicht enthalten, sind selber schon Symmetriekoordinaten. Die übrigen Symmetriekoordinaten werden durch die folgenden Gleichungen geliefert:

Spezies a'	Spezies a''
$\Delta r_+ = 2^{-1/2}(\Delta r_{38} + \Delta r_{39})$	$\Delta r_- = 2^{-1/2}(\Delta r_{38} - \Delta r_{39})$
$\Delta \varphi_+ = 2^{-1/2}(\Delta \varphi_8 + \Delta \varphi_9)$	$\Delta \varphi_- = 2^{-1/2}(\Delta \varphi_8 - \Delta \varphi_9)$
$\Delta \theta_+ = 2^{-1/2}(\Delta \theta_9 + \Delta \theta_8)$	$\Delta \theta_- = 2^{-1/2}(\Delta \theta_9 - \Delta \theta_8)$

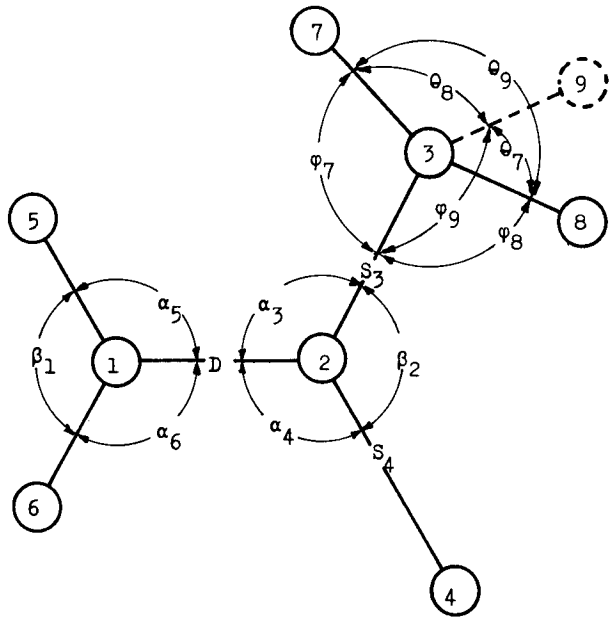

Fig. 4 Numerierung der Atome, Streck- und einfache Valenzwinkelkoordinaten

Hier bedeutet r_{ij} den Abstand der Atome i und j (diese Bezeichnung wird hier für CH- und CD-Abstände verwendet).

Die so definierten Symmetriekoordinaten eignen sich gut zur Formulierung der F-Matrix; diejenigen der Spezies a' sind jedoch durch 3 Bedingungen miteinander verknüpft. Aus diesem Grunde wurden für die numerischen Rechnungen die 6 Koordinaten $\Delta\alpha_4$, $\Delta\alpha_5$, $\Delta\alpha_6$, $\Delta\beta_2$, $\Delta\varphi_7$ und $\Delta\varphi_+$ ersetzt durch die 3 Bedingungen und die folgenden 3 "rocking"-Koordinaten:

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_r &= 1/2(\Delta\alpha_6 - \Delta\alpha_5) \\ \Delta\gamma'_r &= 1/3(4\Delta\theta_7 + 2^{1/2}\Delta\theta_+ + 3.2^{1/2}\Delta\varphi_+) \\ \Delta\Gamma_r &= 1/2(\Delta\alpha_4 - \Delta\beta_2) \end{aligned} \qquad 1)$$

Der hier auftretende "rocking"-Winkel γ'_r der Methylgruppe ist folgendermassen definiert:

$$\sin\gamma'_r = N(e_{32} \times [(e_{38} + e_{39}) \times e_{37}])\,(e_{37} + e_{38} + e_{39})$$

N ist ein Normierungsfaktor. Diese Koordinaten führen auch zu einer etwas übersichtlicheren Beschreibung der Normalschwingungen. Die Gleichungen 1) gelten nur für die im nächsten Abschnitt angegebenen Gleichgewichtswinkel. Für diese Winkel ist $N = 3.2^{1/2}/4$.

4.2. G-Matrizen

Die G-Matrizen wurden für folgende Gleichgewichtswinkel analytisch berechnet:

$$\begin{aligned} \cos(\alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6, \beta_1, \beta_2) &= -1/2 \\ \cos(\varphi_7, \varphi_8, \varphi_9, \theta_7, \theta_8, \theta_9) &= -1/3 \end{aligned}$$

Bei diesen Rechnungen wurde vorausgesetzt, dass ein H(D)-Atom der Methylgruppe der Doppelbindung gegenübersteht und dass die Atome 1, 2, 3 sowie 7, 8, 9 dieselben Massen aufweisen. Die so erhaltenen Matrixelemente sind im Anhang 1 tabelliert.

Für die numerischen Rechnungen wurden die folgenden, von Propen (19) und Vinylchlorid (20) übernommenen Atomabstände eingesetzt:

$D = 1.353$ Å $\qquad r_{15} = r_{16} = 1.070$ Å

$S_3 = 1.488$ Å $\qquad r_{37} = r_{38} = r_{39} = 1.090$ Å

$S_4 = 1.736$ Å

Für das Chloratom wurde die Masse von Cl^{35} verwendet.

4.3. F-Matrizen

Da für die numerischen Rechnungen ein verhältnismässig langsamer Rechenautomat benützt wurde, musste die Dimension der Eigenwertprobleme der Symmetriespezies a' reduziert werden durch Abspaltung der CH- (CD)- Streckkoordinaten; diese Koordinaten treten daher im Ausdruck für die potentielle Energie nicht auf. Das zur Abspaltung benützte Verfahren ist beschrieben bei Wilson, Decius und Cross (21).

Versuchsrechnungen zeigten, dass es nicht möglich ist, sämtliche Parameter der quadratischen Potentialfunktion aus den beobachteten Frequenzen zu bestimmen, obwohl die verwendeten Gleichungssysteme überbestimmt waren. Daher musste die Anzahl der unabhängigen Parameter durch Voraussetzung lokaler Symmetrien und Vernachlässigung schwacher Wechselwirkungen so beschränkt werden, dass sich bei dem Iterationsverfahren zur Berechnung der Kraftkonstanten (siehe 4.5) gute Konvergenz ergab.

Für die F-Matrix der a'-Symmetriekoordinaten wurde dies durch einen Aufbau erreicht, der dem von Sutherland und Dennison verwendeten und von Herzberg (22) zitierten ähnlich ist. Für die Methylengruppe wurde die allgemeinste Potentialfunktion unter Voraussetzung der C_{2v}-Symmetrie angesetzt. Der allgemeine Potentialausdruck für die Koordinaten des Molekülmittelteils erfuhr eine Vereinfachung dadurch, dass die beiden Einfachbindungen S_3 und S_4, ihre Streckkonstanten ausgenommen, als äquivalent betrachtet wurden. Im Falle der Methylgruppe schliesslich schien es zulässig, im allgemeinen quadratischen Potential für Symmetrie C_{3v} den Term $2h_{\varphi\varphi}(\Delta\varphi_7\Delta\varphi_8 + \Delta\varphi_8\Delta\varphi_9 + \Delta\varphi_9\Delta\varphi_7)$ wegzulassen, da Hansen

und Dennison (23) beim Aethan für $h_{\varphi\varphi}$ innerhalb der Fehlergrenzen den Wert 0 erhalten haben. Auf diese Weise ergeben sich in der F-Matrix 3 Blöcke, entsprechend den 3 Gruppen, zwischen denen keine Kreuzterme eingeführt wurden. Damit hat die F-Matrix folgende Form:

	$\Delta\alpha_5$	$\Delta\alpha_6$	$\Delta\beta_1$	ΔD	ΔS_4	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\alpha_4$	$\Delta\beta_2$	ΔS_3	$\Delta\theta_7$	$\Delta\theta_+$	$\Delta\varphi_7$	$\Delta\varphi_+$
$\Delta\alpha_5$	H_α	0	0	$l_{D\alpha}$									
$\Delta\alpha_6$		H_α	0	$l_{D\alpha}$									
$\Delta\beta_1$			H_β	0									
ΔD				K_D	k_{DS}	$l'_{D\alpha}$	$l'_{D\alpha}$	0	k_{DS}				
ΔS_4					K_{S_4}	$l^*_{S\alpha}$	$l_{S\alpha}$	0	k_{SS}				
$\Delta\alpha_3$						H'_α	0	0	$l_{S\alpha}$				
$\Delta\alpha_4$							H'_α	0	$l^*_{S\alpha}$				
$\Delta\beta_2$								H'_β	0				
ΔS_3									K_{S_3}	$l_{S\theta}$	$\sqrt{2}l_{S\theta}$	0	0
$\Delta\theta_7$										H_θ	0	0	$\sqrt{2}h_{\varphi\theta}$
$\Delta\theta_+$											H_θ	$\sqrt{2}h_{\varphi\theta}$	$h_{\varphi\theta}$
$\Delta\varphi_7$												H_φ	0
$\Delta\varphi_+$													H_φ

Die Nullen innerhalb der einzelnen Blöcke rühren her von den Annahmen über die lokale Symmetrie, den 3 Bedingungen zwischen den Koordinaten und der Bedingung $h_{\varphi\varphi} = 0$.

Im Potentialausdruck für die Symmetriekoordinaten der Spezies a'' wurden die CH- (CD)-Streckkoordinaten mitberücksichtigt. Die notwendige Reduktion der Anzahl der unabhängigen Parameter erfolgte durch Weglassen aller Kreuzterme der Koordinaten Δr_- und $\Delta\tau$, sowie derjenigen des HCH-Winkels $\Delta\theta_-$ der Methylgruppe mit Koordinaten aus dem Aethylenteil des Moleküls. Es ergibt sich folgende F-Matrix:

	Δr_-	$\Delta\theta_-$	$\Delta\varphi_-$	$\Delta\gamma_w$	$\Delta\Gamma_w$	ΔT	$\Delta\tau$
Δr_-	K_r	0	0	0	0	0	0
$\Delta\theta_-$		H_θ	$h_{\varphi\theta}$	0	0	0	0
$\Delta\varphi_-$			H_φ	$h_{\varphi\gamma}$	$h_{\varphi\Gamma}$	$h_{\varphi T}$	0
$\Delta\gamma_w$				H_γ	$h_{\gamma\Gamma}$	$h_{\gamma T}$	0
$\Delta\Gamma_w$					H_Γ	$h_{\Gamma T}$	0
ΔT						H_T	0
$\Delta\tau$							H_τ

4.4. Berechnung der Frequenzen

Die Lösung des Schwingungsproblems erfolgte mit Hilfe eines Rechenautomaten, indem mittels der Jacobi'schen Methode die symmetrischen Matrizen G und F nacheinander auf Diagonalform transformiert wurden. Die Rechnung lieferte dabei sowohl die Transformation L, welche die Symmetriekoordinaten S und die Normalkoordinaten Q durch die Matrixgleichung

$$S = L \cdot Q \qquad 2)$$

verknüpft, als auch deren Inverse L^{-1}. Während der Ausführung dieser Arbeit erschien eine Publikation von Schachtschneider und Snyder (24), in der im wesentlichen dieselbe Methode im Detail beschrieben wird.

Für die Modifikationen M1 und M5 wurde mit den Kraftkonstanten nullter Näherung nachgeprüft, wie sich die Abspaltung der CH- (CD)-Streckkoordinaten auf die übrigen Frequenzen auswirkt. Kraftkonstanten für diese Koordinaten wurden dabei von Aethan (5) und Aethylen (25) übernommen. Die Frequenzdifferenzen zwischen dem reduzierten und dem unreduzierten Problem sind aus Tab. 11 ersichtlich. Sie sind am grössten für die Streckfrequenz der Doppelbindung $\nu_5(a')$ und für die "rocking"-Frequenz der Methylengruppe $\nu_{11}(a')$.

Tab. 11 Aenderung der berechneten Frequenzen von M1 und M5 bei Abspaltung der CH- (CD)-Streckkoordinaten.

i	5	6	7	8	9	1o	11	12	13	14
$\Delta\nu_i$ (cm^{-1}),M1	16	2	8	2	16	6	18	o	o	o
$\Delta\nu_i$ (cm^{-1}),M5	52	2o	1o	1o	4	3	28	2	o	o

4.5. Berechnung der Kraftkonstanten

Die Bestimmung eines Satzes von Kraftkonstanten, der die beobachteten Frequenzen nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate approximiert, geschah mittels eines iterativen Verfahrens auf Grund von Störungsrechnung erster Ordnung. Die Methode, ursprünglich von Wilson, Decius und Cross (26) vorgeschlagen, wurde neulich von Schachtschneider und Snyder (24) dargestellt und angewendet. Unter Verwendung der Bezeichnungsweise dieser Autoren lauten die Bestimmungsgleichungen für die Korrekturen erster Ordnung, die durch einen einzelnen, n-dimensionalen Block der Säkulargleichung geliefert werden:

$$\Delta\nu_i = \frac{1}{4\pi c}\Lambda_i^{-1/2}\ \Delta\Lambda_i = \frac{1}{4\pi c}\Lambda_i^{-1/2}\sum_{j,k=1}^{n} L_{ji}L_{ki}\,\Delta F_{jk},\quad i = 1,2\ldots n \qquad 3)$$

In dieser Form müssen die Gleichungen für die Ausgleichsrechnung verwendet werden, falls (was meistens zutrifft) alle Differenzen $\Delta\nu_i$ zwischen berechneten und beobachteten Frequenzen dieselbe Genauigkeit aufweisen. Die Eigenwerte Λ_i und die Transformation L_{ji} werden mit der im vorangegangenen Iterationsschritt erreichten Approximation für die Kraftkonstanten berechnet. Werden die f in Gleichung 3) variierten Matrixelemente F_{jk} als Funktionen von $m < f$ unabhängigen Parametern ϕ_h vorausgesetzt, so ist in 3) ΔF_{jk} zu ersetzen durch

$$\Delta F_{jk} = \sum_{h=1}^{m} Z_{jk}^{h}\,\Delta\phi_h,\quad j = 1,2\ldots k,\ k = 1,2\ldots n\ . \qquad 4)$$

Die Koeffizienten der ΔF_{jk} oder $\Delta\phi_h$ in Gleichung 3) bilden ein nützliches

Zwischenresultat der numerischen Rechnung, denn sie sind die Ableitungen der Frequenz ν_i nach den Kraftkonstanten.

Die Berechnungen wurden für die beiden Symmetriespezies des 2-Chlorpropenmoleküls getrennt durchgeführt. Aus Abschnitt 4.3. geht hervor, dass die F-Matrixelemente für Spezies a'' unabhängig, für Spezies a' hingegen lineare Funktionen unabhängiger Parameter sind. Die Koeffizienten Z^h_{jk}, die sich für den letzteren Fall in dem für die G-Matrix verwendeten Koordinatensystem ergeben, sind in Anhang 2 tabelliert.

Die von den 8 Modifikationen gelieferten Gleichungen 3) wurden mit Hilfe der Ausgleichsrechnung simultan gelöst. Jene Gleichungen, für die keine Frequenz beobachtet worden war, wurden weggelassen. Das Iterationsverfahren ergab für beide Symmetriespezies eine stabile Lösung und wurde abgebrochen, wenn für jeden Parameter die Korrektur kleiner geworden war als sein Standardfehler.

Die für die Rechnung verwendeten Frequenzen waren die der Infrarot-Gasspektren ohne Anharmonizitätskorrektur. 16 Konstanten wurden berechnet aus 72 Frequenzen für Spezies a' und 14 Konstanten aus 55 Frequenzen für Spezies a''. Die Resultate sind in Tab. 14 aufgeführt.

Tab. 12 Berechnete Frequenzen und Normalkoordinaten, Spezies a'.

	Frequenz (cm^{-1})			Normalkoordinate (L^{-1} in 10^{-13} $g^{1/2}$) **									
	Beob.	Berechnet		ΔD	ΔS_3	ΔS_4	$\Delta\beta_1$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\theta_7$	$\Delta\theta_+$	$\Delta\gamma_r$	$\Delta\Gamma_r$	$\Delta\gamma'_r$
		O. Appr.											
M1	1645	1675	1635	25	-6	-3	2	-1	1	-1		-2	-2
	1450	1452	1443		1		-1		9	-6			-3
	1424	1428	1409	-7	6	2	8	1	2	3		2	1
	1382	1414	1378	6	1		-3		7	10		-1	
	1184	1318	1177	3	17	-5		-3	1	-4	-9	1	-4
	999	987	1006	-14	-6		2	-2	8	-5	5	-3	-14
	926	945	933	-13	-27	2	1	-3	3	3	-13		
	641	644	651	22	16	38	-2	9	1	-4	-5	8	-5
	396	379	395	-6	13	-32		38		-2	-9	-29	-3
	343	321	343	16	-19	-25	-1	23	3		1	51	-6
M2	1624	1661	1623	26	-6	-3	1	-1	1	-1		-2	-2
	1440	1449	1443	-1	1			1	9	-6		1	-2
	1382	1415	1383	3	4	1	1	1	7	10			
	1296	1347	1295	-4	9	1	9		-2	-2	-5	2	1
	1127	1244	1126	3	16	-7	-4	-4	3	-5	-4		-8
	979	970	984	-19	-19	2	3	-2	8	-2		-2	-12
	827*?	846	858	6	22	6	3	6	1	-4	15		-5
	617	615	616	24	13	40	-4	5	1	-3	-10	9	-4
	374	363	374	-4	14	-29	-2	40		-2	-13	-30	-3
	343	320	342	16	-19	-25	-1	24	3			51	-6
M3	1623	1661	1624	26	-6	-3	1	-1	1	-1		-2	-2
	1440	1449	1443	-1	1			1	9	-6			-3
	1384	1414	1383	3	3	1	1	1	7	10			
	1286	1339	1284	-6	2	3	9	2	-2		5	1	2
	1138	1254	1141	3	23	-5	3	-3		-4	-5	2	-4
	995	981	1005	-15	-9		1	-2	8	-4	4	-3	-14
	808*?	810	806	14	24	-1	-5	6	-2	-3	16	-3	-1
	640	643	650	22	15	39	-1	8	1	-4	-6	8	-5
	369	358	371	-5	8	-36	2	44	1	-2	-12	-18	-4
	340	317	339	19	-21	-18	-3	14	3	1	6	57	-5

* Nicht verwendet für die Berechnung der Kraftkonstanten.

** Winkelkoordinaten sind mit 1 Å mulitpliziert.

Tab. 12 (Fortsetzung)

	Beob.	Berechnet		ΔD	ΔS_3	ΔS_4	$\Delta\beta_1$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\theta_7$	$\Delta\theta_+$	$\Delta\gamma_r$	$\Delta\Gamma_r$	$\Delta\gamma'_r$
		O. Appr.											
M4	1611	1651	1615	26	-7	-3	1	-1	2	-1		-2	-2
	1437	1449	1443	-2	1			1	9	-6		1	-2
	1383	1414	1382	3	3	1		1	7	1o			
	1145	1285	1139	-3	-23	5	-2	3		5	5	-2	5
	1o71	1o79	1o83	-4	-8	-4	-9	-3	5	-2	-1	-3	-8
	952	957	955	-16	-9	5	8		7	-3	3	-1	-12
	789	777	789	14	25	5	-3	8	-1	-4	16	-2	-3
	617	615	615	23	12	4o	-4	5	1	-3	-1o	1o	-4
	352	345	355		-6	36		-47	-1	2	15	11	5
	339	316	337	19	-22	-13	-2	8	3	1	8	6o	-5
M5	16o3	1647	161o	26	-7	-3	1	-1	1	-1		-2	-1
	1173	1289	1176	7	21	-2	3		5	5	-3	2	-1
	1o5o*	1o87	1o52	-2	-3	7	8	5	4	-1	4	2	3
	1o35	1o56	1o42	-3	-1	5	6	1	-1o	8	2		4
	1o22	1o45	1o24	4	-9	4	-5	3	6	12	5	-3	1
	8o9	766	79o	-23	-18	-3	5	-6	14	-2	-2	-4	-16
	75o	757	748	3	22	-2	-1	4	1	-9	18	-4	-8
	598	585	59o	-22	-16	-43	3	-3	-3	7	7	-9	1o
	342	336	344	6	-17	25	-1	-41	1	4	17	35	5
	311	291	312	17	-19	-27	-2	3o	6			53	-11
M6	162o	1658	1619	26	-7	-3	1	-1	1	-1		-2	-1
	1278	1337	1283	-6	4	3	9	2		1	5	1	1
	1175	1263	1175	8	21	-3	1	-1	5	4	-4	1	-2
	1o52	1o74	1o45	2	-1	1	-1	2	11	-6	1	1	-1
	1o23	1o45	1o27	4	-9	6	-3	4	5	13	6	-3	2
	822	816	815	-16	-4	-9		-4	11	-6	8	-6	-17
	76o*?	765	774	16	27	-3	-5	6	-8	-5	14	-1	4
	611	6oo	6o9	-19	-18	-4o	1	-5	-4	9	3	-7	12
	361	35o	36o	8	-15	29	-3	-41		4	13	31	5
	312	292	313	17	-2o	-26	-2	27	6	1	2	54	-11

* Nicht verwendet für die Berechnung der Kraftkonstanten.

Tab. 12 (Fortsetzung)

	Beob.	Berechnet		ΔD	ΔS_3	ΔS_4	$\Delta\beta_1$	$\Delta\alpha_3$	$\Delta\theta_7$	$\Delta\theta_+$	$\Delta\gamma_r$	$\Delta\Gamma_r$	$\Delta\gamma'_r$
		O. Appr.											
M7	1610	1657	1619	26	-6	-3	1	-1	1	-1		-2	-1
	1297	1350	1299	-4	10	1	8		1	1	-5	2	
	1134	1241	1140	11	17	-4	-5	-1	6	6	-1		-2
	1050	1083	1048	2	-3	5	1	4	10	-1	4	1	1
	1029	1045	1037	1	-6	8	2	4	-2	14	6	-1	4
	-	826	835	16	28	2		6	-11	-5	10	3	7
	777*	765	773	-13	5	-3	4	-1	9	-8	12	-5	-17
	599	585	590	-22	-16	-43	3	-3	-3	7	7	-9	10
	366	355	366	5	-20	23	2	-37	1	5	13	37	4
	311	293	314	16	-18	-29	-2	33	6		-2	50	-12
M8	1640	1672	1632	25	-6	-3	2	-1	1			-2	-1
	1402	1430	1404	-9	6	2	9	1		1		2	1
	1190	1320	1186	8	18	-4	-1	-2	4	3	-7	1	-2
	1071*	1094	1080	6	3	4	-1	4	8	9	9	-1	1
	1050	1045	1044			-1		1	9	-9	-1	1	-2
	876*	929	880	5	24	-7			-4	-10	12		-4
	823	779	811	-21	-14	-7	2	-6	14	-3	2	-6	-17
	612	601	609	-19	-18	-40	1	-5	-4	9	3	-7	12
	380	372	386	6	-18	26		-37	1	4	9	33	4
	313	294	315	15	-20	-28	-1	30	7			52	-11

* Nicht verwendet für die Berechnung der Kraftkonstanten.

Tab. 13 Berechnete Frequenzen und Normalkoordinaten, Spezies a''

	Frequenz (cm^{-1})			Normalkoordinate (L^{-1} in 10^{-13} $g^{1/2}$) **						
	Beob.	Berechnet		Δr_-	$\Delta\theta_-$	$\Delta\varphi_-$	$\Delta\gamma_w$	$\Delta\Gamma_w$	ΔT	$\Delta\tau$
		O. Appr.								
M1	2973	-	2977	12						
	1450	1471	1445	1	8	-2				
	1046	1041	1050	2	3	12		3	-3	
	879	884	880				8		-1	
	692	692	694		1	2	1	3	16	
	434	406	439		-2	-7	3	19	-1	-4
	196	176	196			-1		18		22
M2	2974	-	2977	12						
	1442	1471	1445	1	8	-2				
	1048	1040	1048	2	3	12	1	3	-3	
	835	832	836			-1	8	-1	-6	1
	548	563	551		1	3	5		19	1
	429	394	432		-2	-6	4	19	3	-4
	196	176	196			-1	-1	18	-1	22
M3	2973	-	2977	12						
	1445	1471	1445	1	8	-2				
	1044	1040	1046	2	3	12		3	-3	
	815	830	816		1	2	8	1	4	
	582	560	582				-4	6	18	-1
	420	398	422		-2	-7	5	18	-7	-4
	196	176	196			-1	-1	18		22
M4	2973	-	2977	12						
	1439	1471	1445	1	8	-2				
	1044?	1040	1043	2	3	12		3	-2	
	706	708	706			2	10	-2	-2	1
	501	495	500			1	2	5	23	
	418	391	421		-2	-7	5	19	-4	-4
	195	175	196			-1	-1	18		22

** Winkelkoordinaten sind mit 1 Å multipliziert.

Tab. 13 (Fortsetzung)

	Beob.	Berechnet		Δr_-	$\Delta\theta_-$	$\Delta\varphi_-$	$\Delta\gamma_w$	$\Delta\Gamma_w$	ΔT	$\Delta\tau$
		O. Appr.								
M5	2229	-	2222	16	-1	-1				
	1042	1062	1041	3	12	-1				
	856	828	853	4	1	14	-1	6	-3	-1
	701	701	700	1		4	10		-2	1
	500	492	499		1	1	2	6	23	-1
	385	367	380		-3	-12	5	20	-5	-4
	142	127	142			-2	-1	23	-1	31
M6	2231	-	2222	16	-1	-1				
	1042	1062	1041	3	12	-1				
	874	857	872	4	1	11	-4	4	-5	-1
	796	794	794	3	1	9	8	4	2	
	582	559	581	-1			-4	6	18	-1
	385	372	381		-3	-12	4	19	-6	-4
	143	127	142			-2	-1	23		31
M7	2229	-	2222	16	-1	-1				
	1042	1062	1041	3	12	-1				
	864	841	863	4	1	13	3	5	-6	
	832	815	832	-2	-1	-6	7	-3	-4	1
	544	555	543		1	4	5	3	19	
	396	371	393	-1	-2	-12	4	20	1	-4
	143	127	142			-2	-1	23	-1	31
M8	2233*	-	2222	16	-1	-1				
	1042	1062	1041	3	12	-1				
	882	892	882	-1		-4	8	-2	1	1
	864	818	863	4	1	13	3	5	-6	
	685	687	685	1	1	5	1	5	16	
	399	380	396	-1	-2	-12	3	19	-2	-4
	143	127	142			-2	-1	23		31

* Nicht verwendet zur Berechnung der Kraftkonstanten.

Tab. 14 Kraftkonstanten in 10^5 erg. cm^{-2} (Winkelkoordinaten sind mit 1 Å multipliziert).

Spezies	Kraftkonst.	O. Approx.	Lit.	Ber.	Mittl. Fehler
A'	K_D	9.23	(6)	8.58	0.08
	K_{S3}	4.50	(5)	5.13	0.03
	K_{S4}	3.60	(8)(10)(11)	3.26	0.02
	H_α	0.56	(6)	0.517	0.001
	H_β	0.38	(6)	0.365	0.001
	H'_α	0.89	(6)	0.839	0.002
	H'_β	0.60	(6)	0.90	0.01
	H_Θ	0.52 1)		0.5276	0.0004
	H_φ	0.64 1)		0.666	0.001
	k_{DS}	0		0.33	0.04
	k_{SS}	0		0.59	0.04
	$l_{D\alpha} = l'_{D\alpha}$ 2)	0.27	(6)	0.246	0.006
	$l_{S\alpha}$	0		0.43	0.02
	$l^*_{S\alpha}$	0		-0.07	0.02
	$l_{S\Theta}$	-0.27	(5)	-0.255	0.002
	$h_{\varphi\Theta}$	-0.011 1)		0.0138	0.0005
A''	K_τ	4.79 3)	(5)	4.710	0.001
	H_Θ	0.55	(5)	0.535	0.001
	H_φ	0.66	(5)	0.604	0.002
	H_γ	0.20	(6)(7)	0.1979	0.0005
	H_Γ	0.26	(6)(7)(9)	0.344	0.002
	H_T	0.48	(6)(9)	0.502	0.001
	H_τ	0.063 4)		0.0788	0.0003
	$h_{\varphi\Theta}$	0.012	(5)	0.014	0.002
	$h_{\varphi\gamma}$	0		0.020	0.001
	$h_{\varphi\Gamma}$	0		0.078	0.002
	$h_{\varphi T}$	0		-0.073	0.001
	$h_{\gamma\Gamma}$	0.030	(6)(9)	0.040	0.001
	$h_{\gamma T}$	0		-0.0065	0.0005
	$h_{\Gamma T}$	0		0.021	0.001

1) Aus den Frequenzen der Spezies a'' berechnet unter Ausschluss der CH- (CD-) Streckkoordinate.

2) Es war nicht möglich, $l'_{D\alpha}$ unabhängig zu berechnen; daher wurde die zusätzliche Bedingung $l'_{D\alpha} = l_{D\alpha}$ eingeführt.

3) Erst im Verlauf der Iterationsrechnung eingeführt.

4) Entsprechend einer geschätzten Barrierenhöhe von 2 kcal/mol.

4.6. Diskussion der Resultate

Die sich aus den berechneten Kraftkonstanten ergebenden Frequenzen und Normalkoordinaten (Zeilen von L^{-1}) sind in den Tab. 12 und 13 zusammengestellt. Die Standardabweichung von den beobachteten Frequenzen beträgt etwa 6 cm^{-1} für Spezies a' und 3 cm^{-1} für Spezies a''; sie ist im ersten Fall notwendigerweise grösser wegen der stärkeren Vereinfachung der F-Matrix und wegen der Abspaltung der CH- (CD)-Streckkoordinaten.

Es ist darauf hinzuweisen, dass im Gebiet der physikalisch sinnvollen Kraftkonstanten möglicherweise mehrere stabile Lösungen existieren und dass kein strenger Beweis für die Richtigkeit der vorliegenden Lösung gegeben werden kann. Diese wird allerdings stark gestützt durch die Tatsache, dass die meisten der berechneten Werte nahe bei den von ähnlichen Molekülen übernommenen Anfangswerten liegen. Namentlich die Potentiale der Methyl- und Methylengruppe erweisen sich als gut übertragbar, währenddem dies für die Kraftkonstanten des Molekülmittelteils nicht erwartet werden kann, da die hier verwendeten Anfangswerte von $CH_2{:}C(CH_3)_2$ stammen.

Die 3 Konstanten H_φ, H_θ und $h_{\varphi\theta}$ wurden sowohl für Spezies a' als auch für Spezies a'' bestimmt. Die Uebereinstimmung für H_θ und $h_{\varphi\theta}$ ist befriedigend, der Wert von H_φ hingegen ist beträchtlich höher für Spezies a'. Dies hat vermutlich seinen Grund in der Vernachlässigung der Kreuzterme zwischen der Methylgruppe und dem Molekülmittelteil.

Die berechnete Streckkonstante für die C-C Einfachbindung ist höher als in Aethan. Dies ist zu erwarten, da ja die C-C Bindungslänge in Propen (1,488 Å) beträchtlich kürzer ist als in Aethan (1,536 Å). Die Verminderung der Streckkonstante der C=C Doppelbindung gegenüber Aethylen ist dagegen nicht beweiskräftig, weil der Wert durch die Abspaltung der CH- (CD)-Streckkoordinaten beeinflusst wird (vgl. Tab. 11).

Die berechneten Ausserdiagonalelemente sind relativ klein für a''-Symmetriekoordinaten, nehmen aber beträchtliche Werte an für die Koordinaten der Spezies a', speziell für diejenigen des Molekülmittelteils. Bei der Berechnung des Spektrums wirken sich diese grossen Kreuzterme vor allem auf die Frequenz der bei jeder Modifikation zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} beobachteten Grundschwingung aus, für die sich mit den übernommenen Kraftkonstanten um 100 - 150 cm^{-1} zu hohe Werte ergeben.

Mit Hilfe der Konstanten H_τ ist eine grobe Schätzung der Barriere der internen Rotation möglich. Man erhält

$$V_3 = 2\ H_\tau/9 = 882\ cm^{-1}.$$

4.7. Isotopenverschiebung durch Cl^{37}

Bei Banden mit mehrfachen Q-Zweigen (vgl. 3.) erhebt sich die Frage, ob eine der Komponenten mit tieferer Frequenz der Cl^{37}-Modifikation zuzuschreiben ist. Um deren Frequenzverschiebung gegenüber der Cl^{35}-Modifikation zu berechnen, kann man die Massenänderung als Störung der G-Matrix auffassen und bekommt so die zu 3) weitgehend analogen Gleichungen

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i} = 1/2\ \frac{\Delta\Lambda_i}{\Lambda_i} = \sum_{j,k=1}^{n} L_{ij}^{-1} L_{ik}^{-1} \Delta G_{jk},\quad n = 1,2\ldots n.$$

Die Auswertung ist einfach, da Δ G nur 2 Elemente für Spezies a' und 3 Elemente für Spezies a'' enthält (siehe Anhang 1). Δ G wird durch die Abspaltung der CH- (CD)-Streckkoordinaten nicht verändert. Die Frequenzverschiebungen, die sich für M1 und M5 ergeben, sind in Tab. 15 aufgeführt. Diese Werte zeigen, dass unter den in Abschnitt 2.2. angegebenen experimentellen Bedingungen für die meisten Uebergänge die Banden der Cl^{35}- und der Cl^{37}-Modifikation nicht aufgelöst werden können. In einigen Fällen war es möglich, den Uebergang ν_{12}(a') der Cl^{37}-Modifikation zu beobachten; die Aufspaltung beträgt 5 - 7 cm^{-1}.

Tab. 15 Berechnete Isotopenverschiebung durch Cl^{37} für M1 und M5, $\Delta\nu_i \geq 0.1\ cm^{-1}$.

Spezies	a'							a''		
i	5	7	8	9	12	13	14	19	2o	21
$\Delta\nu_i$ (cm^{-1}),M1	o.1			o.2	4.5	2.3	2.4	o.2	o.2	o.1
$\Delta\nu_i$ (cm^{-1}),M5	o.1	o.3	o.1	o.1	5.1	1.7	2.4	o.3	o.2	o.1

5. Barriere der internen Rotation

5.1. Resultate für ein halbstarres Modell

In einer unlängst erschienenen Reihe von Publikationen über Torsionsübergänge im fernen Infrarot gaben Fately und Miller (27)(28)(2) ein Verfahren zur Berechnung der Barrierenkonstanten aus den Torsionsfrequenzen an. Der vorliegende Abschnitt schliesst sich an ihre Behandlung des Problems an, die auf einem halbstarren Modell mit einem internen Freiheitsgrad (dem Torsionswinkel) für jede rotierende Gruppe fusst.

Das periodische Potential $V(\alpha)$ der internen Rotation ist in der üblichen Form als Fourierreihe vorausgesetzt:

$$V(\alpha) = V_3/2(1 - \cos 3\alpha) + V_6/2(1 - \cos 6\alpha) + \ldots$$

α ist der Torsionswinkel der Methylgruppe; V_3, V_6, ... sind die Barrierenkonstanten. In die Berechnung dieser Konstanten geht ein Parameter F ein, der folgendermassen definiert ist:

$$F = \hbar^2/2I_\alpha (1 - \sum_{g=1}^{3} \lambda_g^2 I_\alpha/I_g)$$

I_α ist das Trägheitsmoment der Methylgruppe um ihre Axe, λ_g der Richtungskosinus dieser Axe mit der g-ten Hauptaxe und I_g das g-te Hauptträgheitsmoment. Da die Genauigkeit von F diejenige der Barrierenkonstanten wesentlich beeinflusst, ist es erwünscht, den Wert von F durch Messung des Mikrowellenspektrums exakt zu bestimmen. Eine derartige Untersuchung über das 2-Chlorpropenmolekül ist gegenwärtig in unserem Laboratorium im Gange; da aber noch keine Resultate erhältlich sind, wurden die in Abschnitt 4.2. angegebenen Strukturparameter zur Berechnung von F verwendet. Man erhält so für die Methylgruppe ein I_α von 3,194 amu. Å^2, was mit dem von Fately und Miller (2) für 2-Fluorpropen angegebenen Wert, 3,205 amu. Å^2, annähernd übereinstimmt. Die resultierenden F-Werte sind aus Tab. 16 ersichtlich.

In den Tab. 3 - 10 sind die beobachteten Torsionsübergänge angegeben. Da keine Aufspaltung in A- und E-Uebergänge beobachtet werden konnte, wurde die Rechnung nur für die A-Terme durchgeführt. Die dazu benötigten Mathieu-Eigenwerte

wurden für die CH_3-Gruppe (s < 100) den N. B. S. -Tabellen (29) und für die CD_3-Gruppe (s >100) der Publikation von Blanch und Rhodes (30) entnommen.

Tab. 16 Berechnete Barrierenhöhen V_3 unter Annahme verschiedener Werte von V_6/V_3.

Modifik.	Ueberg.	Beob. Fr. cm^{-1}	F cm^{-1}	V_3 (in cm^{-1}) für V_6/V_3 =				
				0.01	0.00	-0.01	-0.02	-0.03
M1	0 → 1	195.5±0.5	5.502		880±16	904	930	956
	1 → 2	183.2			901±14	914	927	941
M2	0 → 1	196.0	5.484		887	911	937	964
	1 → 2	184.1			910	924	937	952
M3	0 → 1	195.5	5.489		882	906	932	958
	1 → 2	184.1			910	923	937	951
M4	0 → 1	195.4	5.473		883	908	933	960
	1 → 2	183.7			908	921	935	950
M5	0 → 1	141.8	2.836	839	864±17			
	1 → 2	134.2		842	859±16			
M6	0 → 1	142.6	2.851	844	869			
	1 → 2	134.8		846	862			
M7	0 → 1	143.0	2.846	850	875			
	1 → 2	135.0		849	866			
M8	0 → 1	142.8	2.863	843	868			
	1 → 2	135.0		845	861			

Aus Tab. 16 geht hervor, dass im Falle einer reinen Kosinusbarriere (V_6, ... = 0) $0 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 2$ Uebergänge wesentlich verschiedene Werte für V_3 liefern, vor allem bei Molekülen mit einer CH_3-Gruppe. Dem kann Rechnung getragen werden durch Einführung eines V_6-Termes im Potential (2). Die V_6-Werte, die nötig sind, um aus beiden Uebergängen dieselben V_3-Werte zu erhalten, wurden mit Hilfe der von Herschbach (31) tabellierten Matrixelemente von cos 6α berechnet. Seine Tabellen mussten dabei mittels eines Polynoms vom Grad 6 über s = 100 hinaus extrapoliert werden.

Die Resultate sind in den Tab. 16 und 17 aufgeführt. Schon ohne den V_6-Term sind die V_3-Werte für die CD_3-Gruppe kleiner als für die CH_3-Gruppe. Die Differenz wird noch grösser bei der Einführung eines V_6-Terms; dieser hat für die beiden Gruppen umgekehrtes Vorzeichen.

Tab. 17 Resultate für V_3 und V_6.

Modifik.	V_6/V_3	V_3 (cm^{-1})	V_6 (cm^{-1})
M1	-o.o18	925 ± 23	-17 ± 9
M2	-o.o21	938	-19
M3	-o.o24	943	-23
M4	-o.o22	938	-2o
M5	o.oo6	849 ± 35	5 ± 12
M6	o.oo8	849	7
M7	o.o11	848	9
M8	o.oo8	849	6

Aus den Daten von Fately und Miller (2) kann die Unsicherheit von I_α mit ± 0,05 (± 0.10) amu. Å^2 für die CH_3 (CD_3) -Gruppe geschätzt werden. Unter Verwendung dieser Werte stellt sich heraus, dass der Hauptbeitrag zur Unsicherheit von V_3 vom Frequenzfehler ± 0,5 cm^{-1} herrührt (Tab. 18). Dies ist noch ausgeprägter für V_6.

Tab. 18 Beiträge zu den Unsicherheiten von V_3 und V_6, in cm^{-1}

	CH_3-Gruppe		CD_3-Gruppe	
	ΔV_3	ΔV_6	ΔV_3	ΔV_6
ΔI_α	8	1	8	1
$\Delta \nu_{0\to1}$	5	4	1o	5
$\Delta \nu_{1\to2}$	1o	4	17	6

5.2. Kopplung der Torsionsbewegung mit Gerüstschwingungen

Die Diskrepanz zwischen den Barrierenkonstanten der CH_3- und der CD_3-Gruppe kann davon herrühren, dass ein halbstarres Modell im vorliegenden Fall eine schlechte Approximation darstellt. Das geht aus der Normalkoordinate der Torsion (Tab. 13) hervor, in der eine Gerüstdeformation mit grosser Amplitude auftritt.

Wenn man in den Normalkoordinatenrechnungen das Molekül mit Ausnahme des Torsionswinkels als starr behandelt, was man durch Abspalten der übrigen 6 Symmetriekoordinaten der Spezies a'' tun kann, dann erhöht sich die Torsionsfrequenz um 12,4 cm^{-1} für die CH_3- und um 8,3 cm^{-1} für die CD_3-Gruppe (Tab. 19). Da die Abweichungen für die tatsächliche Potentialfunktion von derselben Grössenordnung sind, führt das halbstarre Modell offenbar zu einem beträchtlichen systematischen Fehler der V_3-Werte, den man anhand der Tab. 18 grob abschätzen kann und der für die CD_3-Gruppe grösser ist als für die CH_3-Gruppe. Es ergibt sich daraus, dass die in den Tab. 16 und 17 aufgeführten V_3-Werte beträchtlich zu niedrig sind und dass für eine exakte Bestimmung der Barrierenkonstanten die Kopplung der Torsionsbewegung mit den Gerüstschwingungen berücksichtigt werden muss.

Tab. 19 Durch Normalkoordinatenrechnung bestimmte Torsionsfrequenzen für ein Modell mit 7 Freiheitsgraden (I) und für ein halbstarres Modell mit einem Freiheitsgrad (II)

Modifik.	Beob. cm^{-1}	Ber. (I) cm^{-1}	Ber. (II) cm^{-1}
M1	195.5	196.3	208.9
M2	196.0	196.2	208.6
M3	195.5	196.3	208.7
M4	195.4	196.1	208.4
M5	141.8	141.9	150.0
M6	142.6	142.2	150.4
M7	143.0	142.0	150.3
M8	142.8	142.3	150.7

Zusammenfassung

Von 8 isotopen Modifikationen des 2-Chlorpropens wurden die Infrarot-Gasspektren im Gebiet 3500-130 cm^{-1} aufgenommen und von zweien unter ihnen die Ramanspektren der flüssigen Phase photographiert. Von den 168 Grundschwingungen konnten 163 hauptsächlich mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse zugeordnet werden. Aus den Frequenzen von 127 Grundschwingungen wurden mit Hilfe eines iterativen Verfahrens 27 unabhängige Kraftkonstanten berechnet. Die in der üblichen Näherung eines halbstarren Modells bestimmten Energiebarrieren der internen Rotation sind höher für die CH_3- als für die CD_3-Gruppe. Es zeigt sich aber, dass die Vernachlässigung der Kopplung zwischen Torsionsbewegung und andern Schwingungen derselben Symmetrie einen beträchtlichen systematischen Fehler der Barrierenhöhe zur Folge hat.

Anhang 1

G-Matrixelemente für die in Abschnitt 4.1. definierten Symmetriekoordinaten.

1. Abkürzungen

$$\mu_i = \frac{1}{m_i}\ , \quad q_{ik} = \frac{1}{r_{ik}}\ ,$$

$$p_{11} = q_{12}^2\ , \quad p_{12} = q_{12}q_{15}\ , \quad p_{13} = q_{12}q_{23}\ , \quad p_{14} = q_{12}q_{24}\ ,$$

$$p_{22} = q_{15}^2\ , \quad p_{33} = q_{23}^2\ , \quad p_{34} = q_{23}q_{24}\ , \quad p_{35} = q_{23}q_{37}\ ,$$

$$p_{44} = q_{24}^2\ , \quad p_{55} = q_{37}^2\ .$$

2. Block a'

Die ersten 4 Koordinaten sind: Δr_{15}, Δr_{16}, Δr_{37}, Δr_{+}. Die Reihenfolge der übrigen Koordinaten ist aus Tab. 12 ersichtlich.

$$G_{1,1} = \mu_1 + \mu_5$$
$$G_{1,2} = -\frac{1}{2}\mu_1$$
$$G_{1,3} = 0$$
$$G_{1,4} = 0$$
$$G_{1,5} = -\frac{1}{2}\mu_1$$
$$G_{1,6} = 0$$
$$G_{1,7} = 0$$
$$G_{1,8} = -\frac{1}{2}3^{1/2}q_{15}\mu_1$$
$$G_{1,9} = \frac{1}{2}3^{1/2}q_{12}\mu_1$$
$$G_{1,10} = 0$$
$$G_{1,11} = 0$$
$$G_{1,12} = (\frac{1}{2}3^{1/2}q_{12} + \frac{1}{4}3^{1/2}q_{15})\mu_1$$
$$G_{1,13} = -\frac{1}{4}3^{1/2}q_{12}\mu_1$$
$$G_{1,14} = 0$$

$$G_{2,2} = \mu_1 + \mu_6$$
$$G_{2,3} = 0$$
$$G_{2,4} = 0$$
$$G_{2,5} = -\frac{1}{2}\mu_1$$
$$G_{2,6} = 0$$
$$G_{2,7} = 0$$
$$G_{2,8} = -\frac{1}{2}3^{1/2}q_{15}\mu_1$$
$$G_{2,9} = -\frac{1}{2}3^{1/2}q_{12}\mu_1$$
$$G_{2,10} = 0$$
$$G_{2,11} = 0$$
$$G_{2,12} = -(\frac{1}{2}3^{1/2}q_{12} + \frac{1}{4}3^{1/2}q_{15})\mu_1$$
$$G_{2,13} = \frac{1}{4}3^{1/2}q_{12}\mu_1$$
$$G_{2,14} = 0$$

Anhang 1 (Fortsetzung)

$G_{3,3} = \mu_1 + \mu_7$

$G_{3,4} = -\frac{1}{3} 2^{1/2} \mu_1$

$G_{3,5} = 0$

$G_{3,6} = -\frac{1}{3} \mu_1$

$G_{3,7} = 0$

$G_{3,8} = 0$

$G_{3,9} = \frac{2}{3} 2^{1/2} q_{23} \mu_1$

$G_{3,10} = \frac{2}{3} 2^{1/2} q_{37} \mu_1$

$G_{3,11} = -\frac{4}{3} q_{37} \mu_1$

$G_{3,12} = 0$

$G_{3,13} = \frac{1}{3} 2^{1/2} q_{23} \mu_1$

$G_{3,14} = (\frac{2}{3} 2^{1/2} q_{23} + \frac{10}{9} 2^{1/2} q_{37}) \mu_1$

$G_{4,4} = \frac{2}{3} \mu_1 + \mu_7$

$G_{4,5} = 0$

$G_{4,6} = -\frac{1}{3} 2^{1/2} \mu_1$

$G_{4,7} = 0$

$G_{4,8} = 0$

$G_{4,9} = -\frac{2}{3} q_{23} \mu_1$

$G_{4,10} = -\frac{4}{3} q_{37} \mu_1$

$G_{4,11} = 0$

$G_{4,12} = 0$

$G_{4,13} = -\frac{1}{3} q_{23} \mu_1$

$G_{4,14} = -(\frac{2}{3} q_{23} + \frac{10}{9} q_{37}) \mu_1$

$G_{5,5} = 2 \mu_1$

$G_{5,6} = -\frac{1}{2} \mu_1$

$G_{5,7} = -\frac{1}{2} \mu_1$

$G_{5,8} = 3^{1/2} q_{15} \mu_1$

$G_{5,9} = -\frac{1}{2} 3^{1/2} q_{23} \mu_1$

$G_{5,10} = 0$

$G_{5,11} = 0$

$G_{5,12} = 0$

$G_{5,13} = -(\frac{1}{4} 3^{1/2} q_{23} + \frac{1}{2} 3^{1/2} q_{24}) \mu_1$

$G_{5,14} = -\frac{1}{2} 3^{1/2} q_{23} \mu_1$

$G_{6,6} = 2 \mu_1$

$G_{6,7} = -\frac{1}{2} \mu_1$

$G_{6,8} = 0$

$G_{6,9} = -\frac{1}{2} 3^{1/2} q_{12} \mu_1$

$G_{6,10} = \frac{2}{3} 2^{1/2} q_{37} \mu_1$

$G_{6,11} = \frac{4}{3} q_{37} \mu_1$

$G_{6,12} = -\frac{1}{2} 3^{1/2} q_{12} \mu_1$

$G_{6,13} = (\frac{1}{4} 3^{1/2} q_{12} + \frac{1}{2} 3^{1/2} q_{24}) \mu_1$

$G_{6,14} = 0$

$G_{7,7} = \mu_1 + \mu_4$

$G_{7,8} = 0$

$G_{7,9} = (\frac{1}{2} 3^{1/2} q_{12} + \frac{1}{2} 3^{1/2} q_{23}) \mu_1$

$G_{7,10} = 0$

$G_{7,11} = 0$

$G_{7,12} = \frac{1}{2} 3^{1/2} q_{12} \mu_1$

$G_{7,13} = -(\frac{1}{4} 3^{1/2} q_{12} - \frac{1}{4} 3^{1/2} q_{23}) \mu_1$

$G_{7,14} = \frac{1}{2} 3^{1/2} q_{23} \mu_1$

$G_{8,8} = 3 p_{22} \mu_1 + p_{22} \mu_5 + p_{22} \mu_6$

$G_{8,9} = 0$

Anhang 1 (Fortsetzung)

$$G_{8,10} = 0$$
$$G_{8,11} = 0$$
$$G_{8,12} = \frac{1}{2} p_{22}\mu_5 - \frac{1}{2} p_{22}\mu_6$$
$$G_{8,13} = 0$$
$$G_{8,14} = 0$$

$$G_{9,9} = (2\, p_{11} + p_{13} + 2\, p_{33})\mu_1$$
$$G_{9,10} = \frac{4}{3} p_{35}\, \mu_1$$
$$G_{9,11} = -\frac{2}{3}\, 2^{1/2} p_{35}\, \mu_1$$
$$G_{9,12} = (2\, p_{11} + \frac{1}{2} p_{12} + \frac{1}{2} p_{13})\mu_1$$
$$G_{9,13} = (-p_{11} - \frac{1}{2} p_{14} + p_{33} + \frac{1}{2} p_{34})\mu_1$$
$$G_{9,14} = (\frac{1}{2} p_{13} + 2\, p_{33} + \frac{5}{3} p_{35})\mu_1$$

$$G_{10,10} = \frac{8}{3} p_{55}\, \mu_1 + 2\, p_{55}\, \mu_7$$
$$G_{10,11} = -\frac{1}{2}\, 2^{1/2} p_{55}\, \mu_7$$
$$G_{10,12} = 0$$
$$G_{10,13} = \frac{2}{3} p_{35}\, \mu_1$$
$$G_{10,14} = (\frac{4}{3} p_{35} + \frac{20}{9} p_{55})\mu_1 + \frac{4}{3} p_{55}\, \mu_7$$
$$G_{11,11} = \frac{8}{3} p_{55}\, \mu_1 + \frac{3}{2} p_{55}\, \mu_7$$
$$G_{11,12} = 0$$
$$G_{11,13} = -\frac{1}{3}\, 2^{1/2} p_{35}\, \mu_1$$
$$G_{11,14} = -(\frac{2}{3}\, 2^{1/2} p_{35} + \frac{10}{9}\, 2^{1/2} p_{55})\mu_1 - \frac{2}{3}\, 2^{1/2} p_{55}\, \mu_7$$
$$G_{12,12} = (2\, p_{11} + p_{12} + \frac{1}{4} p_{22})\mu_1 + \frac{1}{4} p_{22}\, \mu_5 + \frac{1}{4} p_{22}\, \mu_6$$
$$G_{12,13} = -(p_{11} + \frac{1}{4} p_{12} - \frac{1}{4} p_{13} + \frac{1}{2} p_{14})\mu_1$$
$$G_{12,14} = \frac{1}{2} p_{13}\, \mu_1$$
$$G_{13,13} = (\frac{1}{2} p_{11} - \frac{1}{4} p_{13} + \frac{1}{2} p_{14} + \frac{1}{2} p_{33} + \frac{1}{2} p_{34} + p_{44})\mu_1 + p_{44}\mu_4$$
$$G_{13,14} = (-\frac{1}{4} p_{13} + p_{33} + \frac{1}{2} p_{34} + \frac{5}{6} p_{35})\mu_1$$
$$G_{14,14} = (2\, p_{33} + \frac{10}{3} p_{35} + \frac{25}{9} p_{55})\mu_1 + \frac{5}{3} p_{55}\, \mu_7 .$$

3. Block a''

Die Reihenfolge der Koordinaten ist aus Tab. 13 ersichtlich.

$$G_{11} = \frac{4}{3}\mu_1 + \mu_7$$
$$G_{12} = -\frac{4}{3}2^{1/2}q_{37}\mu_1$$
$$G_{13} = -(2^{1/2}q_{23} + \frac{1}{3}2^{1/2}q_{37})\mu_1$$
$$G_{14} = 0$$
$$G_{15} = -\frac{2}{3}3^{1/2}q_{23}\mu_1$$
$$G_{16} = \frac{2}{3}q_{23}\mu_1$$
$$G_{17} = \frac{2}{3}q_{23}\mu_1$$

$$G_{22} = \frac{8}{3}p_{55}\mu_1 + \frac{5}{2}p_{55}\mu_7$$
$$G_{23} = (2p_{35} + \frac{2}{3}p_{55})\mu_1 - \frac{1}{2}p_{55}\mu_7$$
$$G_{24} = 0$$
$$G_{25} = \frac{2}{3}6^{1/2}p_{35}\mu_1$$
$$G_{26} = -\frac{2}{3}2^{1/2}p_{35}\mu_1$$
$$G_{27} = -\frac{2}{3}2^{1/2}p_{35}\mu_1$$
$$G_{33} = (3p_{33} + p_{35} + \frac{1}{6}p_{55})\mu_1 + p_{55}\mu_7$$
$$G_{34} = -\frac{1}{2}6^{1/2}p_{13}\mu_1$$
$$G_{35} = (\frac{1}{2}6^{1/2}p_{13} + 6^{1/2}p_{33} + \frac{1}{2}6^{1/2}p_{34} + \frac{1}{6}6^{1/2}p_{35})\mu_1$$
$$G_{36} = -(2^{1/2}p_{33} - \frac{1}{2}2^{1/2}p_{34} + \frac{1}{6}2^{1/2}p_{35})\mu_1$$
$$G_{37} = -(2^{1/2}p_{13} + 2^{1/2}p_{33} + \frac{1}{6}2^{1/2}p_{35})\mu_1$$

$$G_{44} = (2p_{11} + 4p_{12} + 4p_{22})\mu_1 + p_{22}\mu_5 + p_{22}\mu_6$$
$$G_{45} = -(2p_{11} + 2p_{12} + p_{13} + p_{14})\mu_1$$
$$G_{46} = (\frac{1}{3}3^{1/2}p_{13} - \frac{1}{3}3^{1/2}p_{14})\mu_1 + \frac{1}{3}3^{1/2}p_{22}\mu_5 - \frac{1}{3}3^{1/2}p_{22}\mu_6$$
$$G_{47} = (\frac{4}{3}3^{1/2}p_{11} + \frac{4}{3}3^{1/2}p_{12} + \frac{1}{3}3^{1/2}p_{13})\mu_1$$

$$G_{55} = (2p_{11} + 2p_{13} + 2p_{14} + 2p_{33} + 2p_{34} + p_{44})\mu_1 + p_{44}\mu_4$$
$$G_{56} = -(\frac{1}{3}3^{1/2}p_{13} - \frac{1}{3}3^{1/2}p_{14} + \frac{2}{3}3^{1/2}p_{33} - \frac{1}{3}3^{1/2}p_{44})\mu_1 + \frac{1}{3}3^{1/2}p_{44}\mu_4$$
$$G_{57} = -(\frac{4}{3}3^{1/2}p_{11} + 3^{1/2}p_{13} + \frac{2}{3}3^{1/2}p_{14} + \frac{2}{3}3^{1/2}p_{33} + \frac{1}{3}3^{1/2}p_{34})\mu_1$$

$$G_{66} = (\frac{2}{3}p_{33} - \frac{2}{3}p_{34} + \frac{1}{3}p_{44})\mu_1 + \frac{1}{3}p_{44}\mu_4 + \frac{1}{3}p_{22}\mu_5 + \frac{1}{3}p_{22}\mu_6$$
$$G_{67} = (\frac{2}{3}p_{13} - \frac{2}{3}p_{14} + \frac{2}{3}p_{33} - \frac{1}{3}p_{34})\mu_1$$
$$G_{77} = (\frac{8}{3}p_{11} + \frac{4}{3}p_{13} + \frac{2}{3}p_{33})\mu_1 + \frac{3}{8}p_{55}\mu_7.$$

Anhang 2

F-Matrixelemente in dem für die G-Matrix verwendeten Koordinatensystem. Die Numerierung der Koordinaten ist dieselbe wie in Anhang 1. Nicht aufgeführte Elemente sind = 0.

1. Unabhängige Elemente

$F_{5,5} = K_D$ $\qquad$ $F_{6,7} = k_{SS}$

$F_{6,6} = K_{S_3}$ $\qquad$ $F_{7,7} = K_{S_4}$

2. Abhängige Elemente

$F_{5,6} = k_{DS}$ $\qquad$ $F_{8,8} = \frac{1}{2} H_\alpha + H_\beta$

$F_{5,7} = k_{DS}$ $\qquad$ $F_{9,9} = \frac{1}{4} H'_\beta + \frac{5}{4} H'_\alpha$

$F_{5,8} = - l_{D\alpha}$ $\qquad$ $F_{9,13} = \frac{1}{2} (H'_\beta - H'_\alpha)$

$F_{5,9} = \frac{1}{2} l_{D\alpha}$ $\qquad$ $F_{10,10} = H_\varphi + H_\Theta - \frac{8}{3} h_{\varphi\Theta}$

$F_{5,13} = l_{D\alpha}$ $\qquad$ $F_{10,11} = - \frac{2}{3} 2^{1/2} h_{\varphi\Theta}$

$F_{6,9} = l_{S\alpha} - \frac{1}{2} l^*_{S\alpha}$ $\qquad$ $F_{10,14} = h_{\varphi\Theta} - H_\varphi$

$F_{6,10} = l_{S\Theta}$ $\qquad$ $F_{11,11} = H_\varphi + H_\Theta - \frac{10}{3} h_{\varphi\Theta}$

$F_{6,11} = 2^{1/2} l_{S\Theta}$ $\qquad$ $F_{11,14} = \frac{1}{2} 2^{1/2} (H_\varphi - h_{\varphi\Theta})$

$F_{6,13} = l^*_{S\alpha}$ $\qquad$ $F_{12,12} = 2 H_\alpha$

$F_{7,9} = l^*_{S\alpha} - \frac{1}{2} l_{S\alpha}$ $\qquad$ $F_{13,13} = H'_\alpha + H'_\beta$

$F_{7,13} = l_{S\alpha}$ $\qquad$ $F_{14,14} = \frac{3}{2} H_\varphi$.

Literaturverzeichnis

(1) L. Pierce, J. M. O'Reilly, J. Mol. Spect. 3, 536 (1959).

(2) W. G. Fately, F. A. Miller, Spectrochim. Acta 19, 611 (1963).

(3) L. C. Leitch, R. Renaud, Can. J. Chem. 30, 79 (1952).

(4) H. Hunziker, W. Good, R. Meyer, Hs. H. Günthard, Helv. Chim. Acta 45, 59 (1962).

(5) F. Stitt, J. Chem. Phys. 7, 302 (1939).

(6) J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, J. Research Nat. Bur. Standards 38, 191 (1947).

(7) J. M. Dowling, J. Chem. Phys. 25, 284 (1956).

(8) J. M. Dowling, P. G. Puranik, A. G. Meister, J. Chem. Phys. 26, 233 (1957).

(9) K. S. Pitzer, N. K. Freeman, J. Chem. Phys. 14, 586 (1946).

(10) J. W. Linnett, J. Chem. Phys. 9, 91 (1940).

(11) B. L. Crawford, S. R. Brinkley, J. Chem. Phys. 9, 69 (1941).

(12) R. C. Lord, P. Venkatesvarlu, J. Opt. Soc. Am. 43, 1079 (1953).

(13) M. Sverdlov, Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 106, 80 (1956).

(14) M. P. Leontovskii, Optics and Spectroscopy 11, 256 (1961).

(15) B. L. Crawford, J. E. Lancaster, R. G. Inskeep, J. Chem. Phys. 21, 678 (1953).

(16) K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik vol. 9/VI, p. 316, Akad. Verl. Ges. Leipzig 1943.

(17) G. Herzberg, Mol. Spectra and Mol. Structure, vol. II, p. 271, Van Nostrand New York 1947.

(18) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw - Hill New York, 1955.

(19) D. R. Lide, D. E. Mann, J. Chem. Phys. 27, 868 (1957).

(20) H. J. M. Bowen et al., Tables of Interatomic Distances, p. M 126, The Chem. Soc., London, 1958.

(21) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, loc. cit., p. 311.

(22) G. Herzberg, loc. cit., p. 189.

(23) G. E. Hansen, D. M. Dennison, J. Chem. Phys. 20, 313 (1952).

(24) J. H. Schachtschneider, R. G. Snyder, Spectrochim. Acta 19, 117 (1963).

(25) S. Brodersen, Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat. Fys. Skrifter, 1, 24 (1957).

(26) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, loc. cit., p. 231.

(27) W. G. Fately, F. A. Miller, Spectrochim. Acta 17, 857 (1961).

(28) W. G. Fately, F. A. Miller, Spectrochim. Acta 18, 977 (1962).

(29) Tables Relating to Mathieu Functions, Columbia University Press, New York 1951.

(30) G. Blanch, I. Rhodes, J. Wash. Acad. Sci. 45, 166 (1955).

(31) D. R. Herschbach, Tables for the Internal Rotation Problem, Teil III, Dept. of Chemistry, Harvard University. Beschrieben in J. Chem. Phys. 27, 975 (1957).

Lebenslauf

Ich wurde am 16. März 1934 in Aarau geboren. In dieser Stadt wuchs ich auf, besuchte die Gemeinde-, Bezirks- und Kantonsschule und erhielt im Frühjahr 1954 das Maturzeugnis Typ B. Im Herbst desselben Jahres begann ich mein Studium in chemisch-physikalischer Richtung an der Abteilung für Naturwissenschaften der Eidgenössischen Technischen Hochschule, das ich nach 8 Semestern mit dem Diplom abschloss. Unmittelbar anschliessend trat ich bei Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard als wissenschaftlicher Mitarbeiter ein und erhielt ein Jahr später eine Assistentenstelle. Die vorliegende Arbeit wurde im Frühjahr 1961 begonnen und Ende 1963 abgeschlossen. Ich bin seit 1961 verheiratet.