Kapitel 7

Das a-Typ-Rotationsspektrum von Chlorfulminat

Nachdem für die BrCN-Knickschwingung im Bromfulminat BrCNO eine hochgradig quasilineare Natur etabliert werden konnte, stellte sich unmittelbar die Frage nach dem Verhalten der ClCN-Knickschwingung im Chlorfulmiat ClCNO. Bereits zu diesem Zeitpunkt schien es naheliegend, die im Vergleich zur HCN-Knickschwingung in der Knallsäure HCNO drastisch erhöhte Barriere zur Linearität für die BrCN-Knickschwingung im BrCNO den π-Donor-Eigenschaften des Brom-Atoms zuzuschreiben[1], und mithin wäre für die ClCN-Knickschwingung im ClCNO eine nochmals deutlich erhöhte Barriere zur Linearität zu erwarten. Mit anderen Worten, ClCNO sollte merklich „gewinkelter" sein als BrCNO. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde mit einem nahezu identischen experimentellen Aufbau auch das a-Typ-Rotationsspektrum von ClCNO im Millimeterwellen-Bereich untersucht.

Am Anfang dieses Kapitels steht wieder eine eingehendere Darstellung aller bisherigen spektroskopischen Arbeiten, und danach werden die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten Dichlorformoxims Cl_2CNOH und die Aufzeichnung des Spektrums beschrieben. Den Hauptteil dieses Kapitels bilden dann wieder die qualitative Interpretation und die quantitative Analyse des Spektrums.

Die im letzten Kapitel eingeführte Nomenklatur wird auch hier beibehalten; zusätzlich wird an einigen Stellen die durch $l = |l_4 + l_5|$ gegebene Quantenzahl l verwendet.

7.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Anders als im Fall von Bromfulminat BrCNO konnten aufgrund einer noch deutlich geringeren Stabilität bislang lediglich niedrigaufgelöste Spektren von Chlorfulminat ClCNO aufgenommen werden. Ein Versuch zur Aufnahme eines hochaufgelösten Infrarot-Spektrums in der Arbeitsgruppe von Bernath blieb weitgehend erfolglos [1].

7.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Chlorfulminat

Nach der bereits im vorangegangenen Kapitel angesprochenen Charakterisierung von ClCNO in einer Argon-Matrix bei 10 K mittels niedrigauflösender Infrarot-Spektroskopie durch Maier und

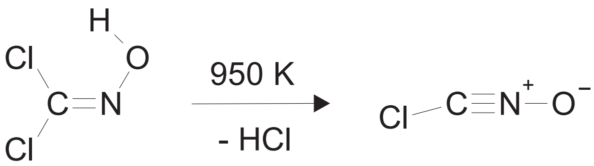
[1] Siehe hierzu Kapitel 12.

TELES [2, 3] wurden erste spektroskopische Untersuchungen in der Gasphase 1997 wieder von PASINSZKI und WESTWOOD durchgeführt [4]. Die aus dem niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum von ClCNO gewonnenen Erkenntnisse deckten sich weitgehend mit den aus dem niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum von BrCNO gewonnenen: Auch hier konnten wieder nur die Bandensysteme der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung identifiziert werden, und wieder unterschieden sich die ermittelten Übergangswellenzahlen mit 2219 cm^{-1} für die antisymmetrische CNO-Streckschwingung und 1343 cm^{-1} für die symmetrische CNO-Streckschwingung merklich von den in der Matrix beobachteten, wie sie in Tabelle 6.1 angegeben sind. Ebenso zeigte das Bandensystem der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung wieder eine sehr komplexe Struktur, wohingegen im Bandensystem der symmetrischen CNO-Streckschwingung wieder ein P-Zweig-Bereich mit einem Maximum bei 1336 cm^{-1} und ein R-Zweig-Bereich mit einem Maximum bei 1350 cm^{-1} unterschieden werden konnten, was wieder einer mehr oder weniger linearen Struktur mit einer tiefliegenden ClCN-Knickschwingung zugeschrieben wurde. Aufgrund vergleichsweise hoher Konzentrationen an diversen Verunreinigungen, neben Kohlendioxid CO_2 vor allem Knallsäure HCNO, Isocyansäure HNCO und Chlorcyanid ClCN, war das Photoelektronen-Spektrum diesmal hingegen nur sehr bedingt aufschlußreich [4].

Die Resultate der von PASINSZKI und WESTWOOD durchgeführten *ab initio* -Berechnungen zur Gleichgewichtsgeometrie von ClCNO stimmten in ihrer Tendenz mit denen zur Gleichgewichtsgeometrie von BrCNO überein, wenngleich die Barriere zur Linearität bei vergleichbaren Basissätzen und Methoden generell merklich höher lag [4]. Die vielleicht zuverlässigste Rechnung, durchgeführt auf QCISD(T)/6-311G(2d) -Niveau, erbrachte eine Barriere zur Linearität von 296 cm^{-1} und einen ClCN-Winkel von 146.9°.

7.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

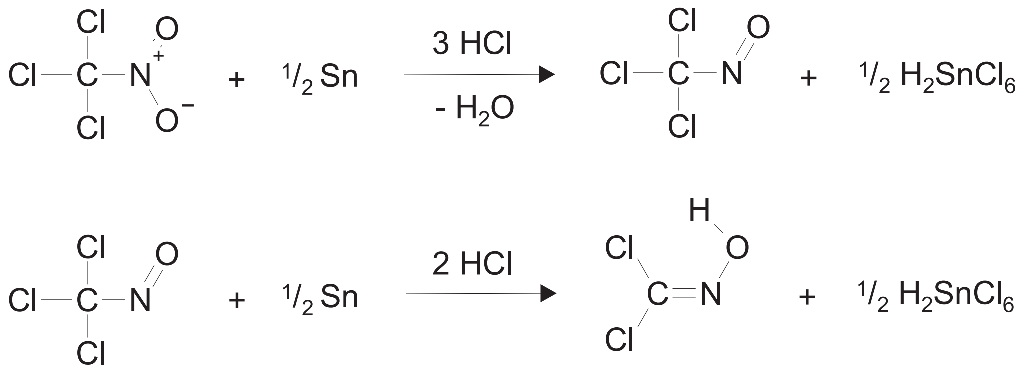
Ganz analog der Synthese von Bromfulminat BrCNO wurde Chlorfulminat ClCNO durch Gasphasenpyrolyse von Dichlorformoxim (Phosgenoxim) Cl_2CNOH synthetisiert:



In diesem Abschnitt soll wieder die Synthese des Pyrolysevorläufers durch die Reduktion von Trichlornitromethan mit Zinn-Pulver beschrieben werden, bevor im nächsten Abschnitt näher auf die Pyrolysebedingungen eingegangen wird. Insgesamt wurde die Präparation in einer Vielzahl von Ansätzen nach jeweils leicht modifizierten Verfahren durchgeführt, von denen sich die hier vorgestellte Variante schließlich als die zweckmäßigste erwiesen hat.

7.2.1 Darstellung von Dichlorformoxim (Phosgenoxim)

In Anlehnung an die Vorschrift von GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, DYMOWSKI und SCHMIDT [5] wurden in einem Dreihalskolben 50 ml konzentrierte Salzsäure vorgelegt und der Kolben im Ethanolbad auf etwa −15 °C abgekühlt. Unter Rühren wurden dann zunächst portionsweise 25 ml Diethylether eingebracht und nach erneutem Erkalten 10.0 ml (100 mmol) Trichlornitromethan zugegeben. In kleinen Mengen wurden dann unter intensivem Rühren innerhalb von rund 90 min insgesamt 12.0 g (100 mmol) Zinn-Pulver zugegeben, wobei die Temperatur im Kolben zwischen −10 und 0 °C gehalten wurde. Im Verlauf der stark exothermen Reaktion verfärbte sich die Lösung wohl unter Bildung der Nitroso-Verbindung zunächst intensiv blau und wurde erst nach vollständiger Zugabe des Zinn-Pulvers wieder fast farblos:



Zu der erhaltenen Lösung wurden nun nochmals 25 ml Diethylether sowie 100 ml Eiswasser zugesetzt und die etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit jeweils 50 ml Diethylether gewaschen, so daß insgesamt rund 150 ml einer etherischen Lösung erhalten wurden. Diese wurde mit 50 ml Eiswasser gewaschen und über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels wurde der Ether im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von etwa 55 °C weitgehend abdestilliert.

Die Rückstände von jeweils drei Präparationen nach obigem Muster wurden zu einem Gesamtvolumen von rund 80 ml vereinigt und zur Reinigung im Wasserstrahlvakuum bei einer Außentemperatur von 75 °C in ein eisgekühltes U-Rohr umdestilliert. Hierbei wurde ein farbloses, noch stark etherhaltiges Produkt erhalten, das bei 0 °C zu rund 30 %, bei −35 °C hingegen zu rund 80 % kristallisierte. Die Substanz wurde in einen kleineren Rundkolben umgefüllt und der anhaftende Diethylether weitestgehend entfernt. Hierzu wurde der Kolben über ein regelbares Ventil an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und bei nur geringfügig geöffnetem Ventil über etliche Stunden auf die eisgekühlte Substanz gepumpt, bis ein vollkommen trocken aussehender, rein weißer Feststoff erhalten wurde.

7.3 Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von ClCNO

Wie im Fall von Bromfulminat BrCNO, so bot sich auch im Fall von Chlorfulminat ClCNO die Aufzeichnung des a-Typ-Rotationsspektrums im Millimeterwellen-Bereich mit einer freistehenden Absorptionszelle als vorteilhafteste Möglichkeit zur Charakterisierung des Moleküls mittels hochauflösender Spektroskopie an. In diesem Abschnitt ist wiederum vorrangig der „chemische“ Aspekt des Experiments zu diskutieren, nachdem der „physikalische Aspekt“ bereits ausführlich in Kapitel 4 dargelegt worden ist.

7.3.1 Konzeption des Experiments

Da auch diesmal wieder der einfachen Pyrolyse gegenüber der Reaktion von Dichlorformoxim Cl_2CNOH mit Quecksilber(II)oxid bei leicht erhöhter Temperatur [4] der Vorzug gegeben wurde, wurde der experimentelle Aufbau zur Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von Chlorfulminat ClCNO praktisch unverändert von der Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von Bromfulminat BrCNO beibehalten. Anzumerken ist lediglich, daß für sämtliche Messungen der längere, geschlossene Röhrenofen verwendet wurde.

7.3.2 Durchführung der Messungen

Da für ClCNO eine noch deutlich höhere Reaktivität vermutet wurde als für BrCNO, wurde auch hier grundsätzlich bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit mit vollständig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System gearbeitet. Der Vorläufer wurde diesmal auf Eistemperatur gekühlt, der Druck am Zellenausgang sowohl für die Messungen zwischen 52 und 119 GHz als auch für die Messungen zwischen 159 und 179 GHz und zwischen 210 und 230 GHz mit dem Young-Hahn auf etwa $0.9 \cdot 10^{-2}$ mbar eingeregelt. Die optimale Pyrolysetemperatur lag bei etwa 680 °C, also nur geringfügig oberhalb der für BrCNO gefundenen Temperatur von etwa 660 °C. Offenbar bedingt durch die höhere Reaktivität von ClCNO wurden jedoch deutlich größere Mengen an Chlorcyanid ClCN gebildet als Bromcyanid BrCN bei der Synthese von BrCNO. Weitere wichtige Nebenprodukte waren wieder Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO. Auffällig war weiterhin, daß das Pyrolyserohr bei der Darstellung von ClCNO sehr viel schneller vergiftet wurde als bei der Darstellung von BrCNO: Bereits nach einem Meßtag war die Signalintensität, die Ausbeute an ClCNO mitunter bereits auf die Hälfte zurückgegangen, so daß das Pyrolserohr täglich nach der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Prozedur gereinigt werden mußte.

7.4 Qualitative Interpretation des Spektrums

Wie bereits die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Bromfulminat BrCNO, so erfolgte auch die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Chlorfulminat ClCNO im Verlauf von mehreren Kampagnen, die jeweils einige Wochen in Anspruch nahmen. Bedingt durch technische Probleme zogen sich diese Kampagnen diesmal sogar über deutlich mehr als ein ganzes Jahr hin. Damit mußte auch hier die Interpretation des Spektrums in mehreren Stufen erfolgen.

7.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge

Das Spektrum der Pyrolseprodukte von Dichlorformoxim Cl_2CNOH wurde zunächst mit dem AM-MSP 2 zwischen 77 und 119 GHz aufgezeichnet. Wie Abbildung 7.1 zu entnehmen, konnten hierbei verglichen mit den Pyrolyseprodukten von Dibromformoxim Br_2CNOH zwar nicht ganz so dichte, dafür aber noch etwas intensivere Spektren erhalten werden. Abermals konnte nur eine relativ kleine Anzahl von Rotationsübergängen den oben genannten Nebenprodukten der Pyrolyse, also Chlorcyanid ClCN, Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO zugeordnet werden, und mithin war wieder die weitaus überwiegende Mehrzahl der Rotationsübergänge dem gesuchten Halogenfulminat, dem Chlorfulminat ClCNO zuzuordnen. Dementsprechend ließen sich in der Tat wieder unmittelbar eine Vielzahl von Serien von a-Typ-Rotationsübergängen der beiden mit Abstand häufigsten Isotopomere, des Isotopomers ^{35}ClCNO (74.24 %) und des Isotopomers ^{37}ClCNO (23.98 %) identifizieren. Bezogen auf die Rotationskonstante, die für ClCNO durch das kleinere Trägheitsmoment erheblich größer ist als für BrCNO, sind die a-Typ-Rotationsspektren beider Halogenfulminate damit offenbar ähnlich dicht. Bereits dieser Befund ließ vermuten, daß es sich beim ClCNO nicht wie ursprünglich angenommen im wesentlichen um ein gewinkeltes, ein fast prolates Molekül handelt, sondern vielmehr ebenfalls um ein hochgradig quasilineares Mo-

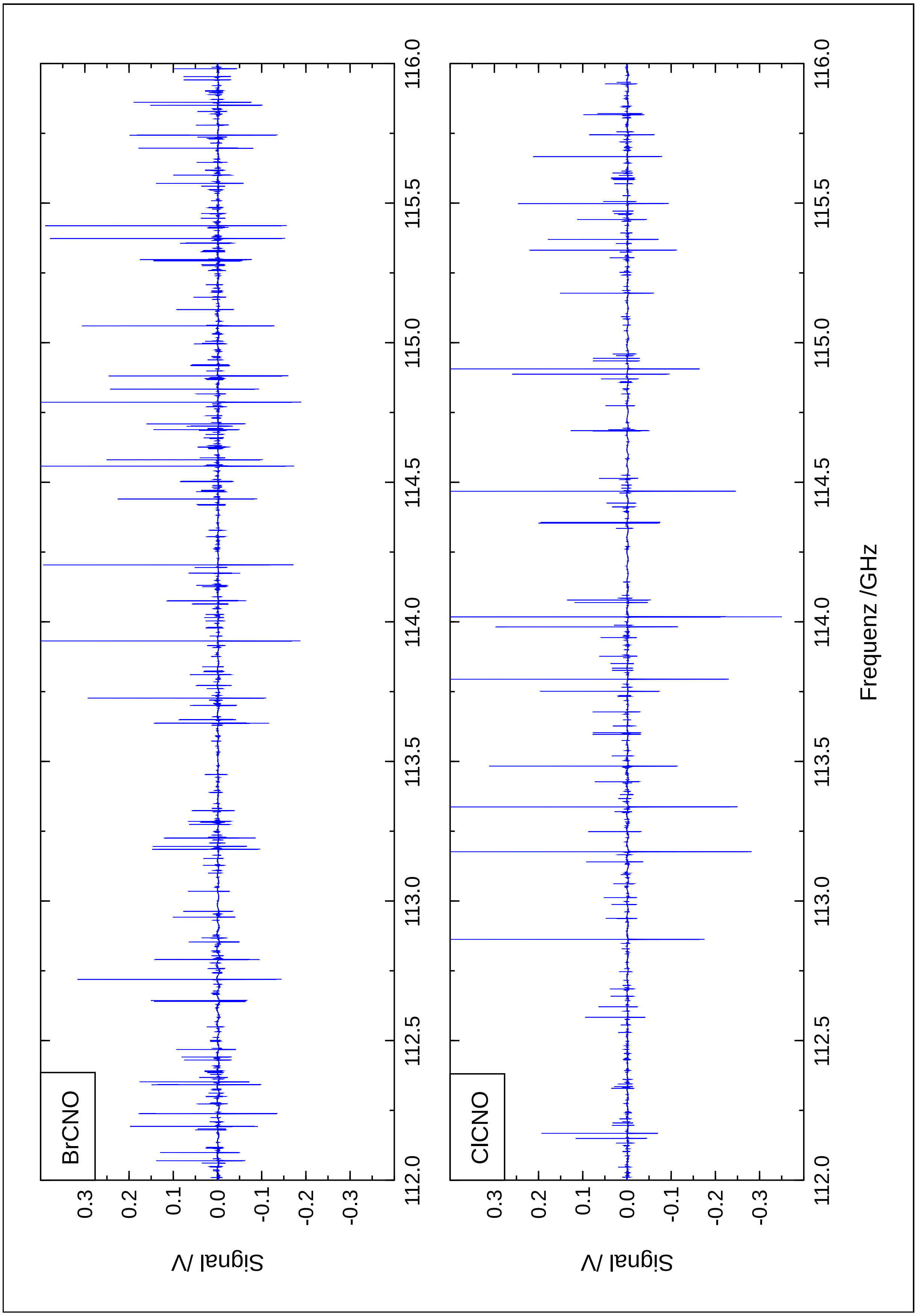


Abbildung 7.1 Übersichtsspektren von BrCNO und ClCNO zwischen 112 und 116 GHz. Beide Spektren wurden im Abstand von einigen Wochen unter fast identischen Bedingungen aufgezeichnet.

lekül mit einer extrem anharmonischen und daher tiefliegenden XCN-Knickschwingung. Bei einer ersten Analyse der gefundenen Serien von a-Typ-Rotationsübergängen zeigte sich darüber hinaus, daß die intensivsten Serien der beiden Isotopomere ^{35}ClCNO und ^{37}ClCNO jeweils ein ganz ähnliches Muster bilden wie in Abbildung 6.4 für die intensivsten Serien der beiden Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO gezeigt, und somit war es naheliegend, die später getroffene Zuordnung dieser Serien zu den einzelnen Subzuständen der tiefliegenden BrCN-Knickschwingung im BrCNO ganz analog auch für die tiefliegende ClCN-Knickschwingung im ClCNO zu übernehmen.

Nachdem das Spektrum von ClCNO mit dem AM-MSP 1 schließlich auch bis hinunter zu 52 GHz aufgezeichnet worden war, konnte diese vorläufige Zuordnung dann wieder anhand der Abhängigkeit der Kernquadrupol-Aufspaltung von der Quantenzahl k, von der Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülachse bestätigt werden, denn bedingt durch eine Kernspinquantenzahl von $\frac{3}{2}$ besitzen auch der ^{35}Cl-Kern und der ^{37}Cl-Kern analog dem ^{79}Br-Kern und dem ^{81}Br-Kern ein von Null verschiedenes Kernquadrupol-Moment. Wie aus einem Vergleich von Abbildung 7.2 mit Abbildung 6.5 hervorgeht, waren jedoch die niedrigsten und am stärksten aufgespaltenen Übergänge der einzelnen Serien beim ClCNO trotz niedrigerer Rotationsquantenzahlen deutlich schwächer aufgespalten als beim BrCNO, da die Kopplungskonstanten mit rund -80 MHz für ^{35}Cl und rund -65 MHz für ^{37}Cl betraglich fast eine Größenordnung kleiner sind. Insbesondere die Unterscheidung zwischen $k = 0$ und $|k| = 1$ war in den mit dem üblichen Modulationshub von 250 kHz aufgezeichneten Spektren sehr unsicher, konnte jedoch anhand der zusätzlich mit einem reduzierten Modulationshub von 150 kHz aufgezeichneten Spektren[2] mit hinreichender Sicherheit getroffen werden. Zur Illustration sei in diesem Zusammenhang wieder auf Abbildung 7.2 verwiesen. Auf dieser Grundlage konnten schließlich auch eine größere Anzahl von weniger intensiven Serien zu diversen höher angeregten Subzuständen der tiefliegenden ClCN-Knickschwingung zugeordnet werden.

7.4.2 ClCNO als weiteres hochgradig quasilineares Molekül

Ein erster Eindruck von der so erhaltenen Zuordnung kann aus dem Spektrum in Abbildung 7.3 gewonnen werden. In Abbildung 7.4 ist die Zuordnung exemplarisch für ^{35}ClCNO wieder in Form eines FORTRAT-Diagramms zusammengefaßt, wobei jedoch die am höchsten angeregten Subzustände aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr berücksichtigt sind. Wie gehabt folgen die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände wieder der Terminologie eines linearen Moleküls: Die Indizierung der Subzustände erfolgt in der Form $v_5^{|l_5|}$, Serien des gleichen Vibrationszustands einer zweidimensionalen ClCN-Knickschwingung sind in der gleichen Farbe dargestellt. Analog entspricht die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme mit $k_a = |l_5|$ wieder der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls: Das obere Diagramm entspricht dem Grundzustand, das mittlere dem ersten angeregten Zustand und das untere dem zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung.

Wie implizit bereits angedeutet, ist die für angeregte Zustände der ClCN-Knickschwingung im ClCNO gefundene Satellitenstruktur offensichtlich sehr ähnlich der für angeregte Zustände der BrCN-Knickschwingung im BrCNO gefundenen Satellitenstruktur, die in Abbildung 6.9 illustriert ist. Auch hier ist die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ deutlich kleiner als diejenige im Schwingungsgrundzustand, sind die spektroskopischen Rotationskonstan-

[2] Siehe hierzu Abschnitt 4.2.2.

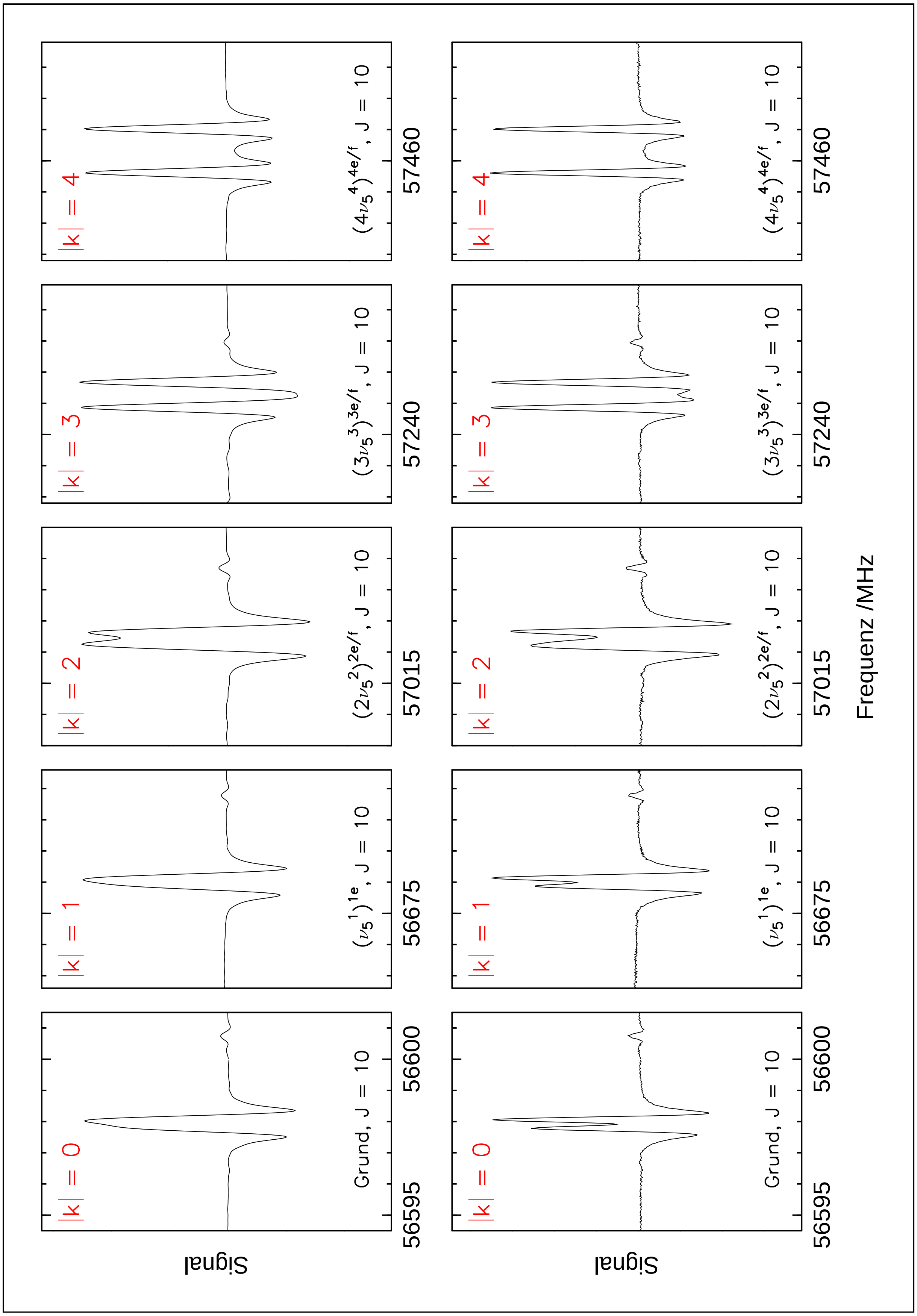


Abbildung 7.2 Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von ^{35}ClCNO; mit J ist auch hier jeweils die Rotationsquantenzahl des unteren Niveaus gemeint. Die oberen, geglätteten Spektren wurden mit einem Modulationshub von 250 kHz gemessen, wohingegen die unteren, ungeglätteten Spektren mit einem reduzierten Modulationshub von 150 kHz gemessen wurden.

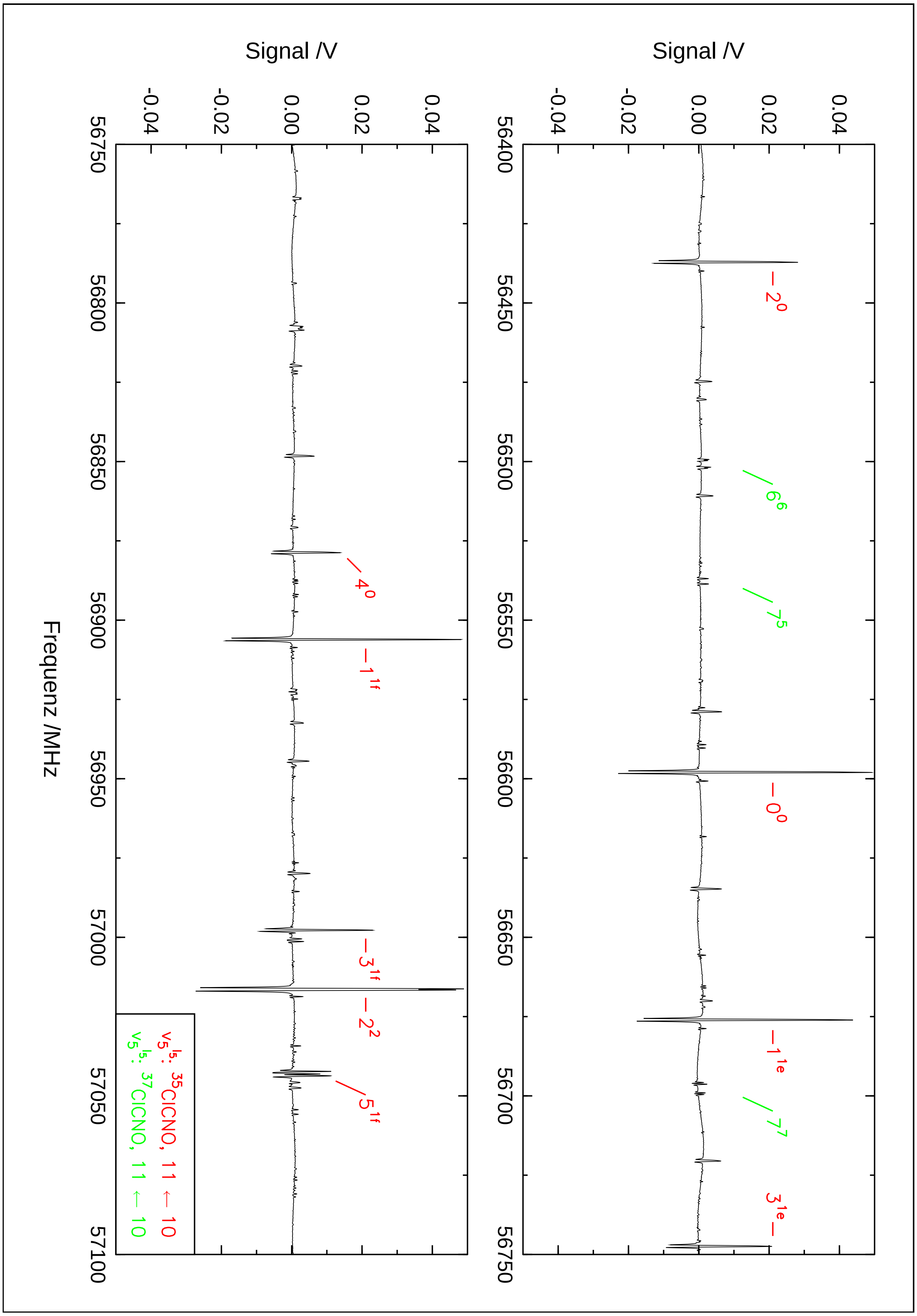


Abbildung 7.3 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz I. Zugeordnete a-Typ-Rotationsübergänge von ^{35}ClCNO sind rot, zugeordnete a-Typ-Rotationsübergänge von ^{37}ClCNO grün markiert, wobei die beiden Satellitenstrukturen bereits um mehr als 1.3 GHz gegeneinander verschoben sind.

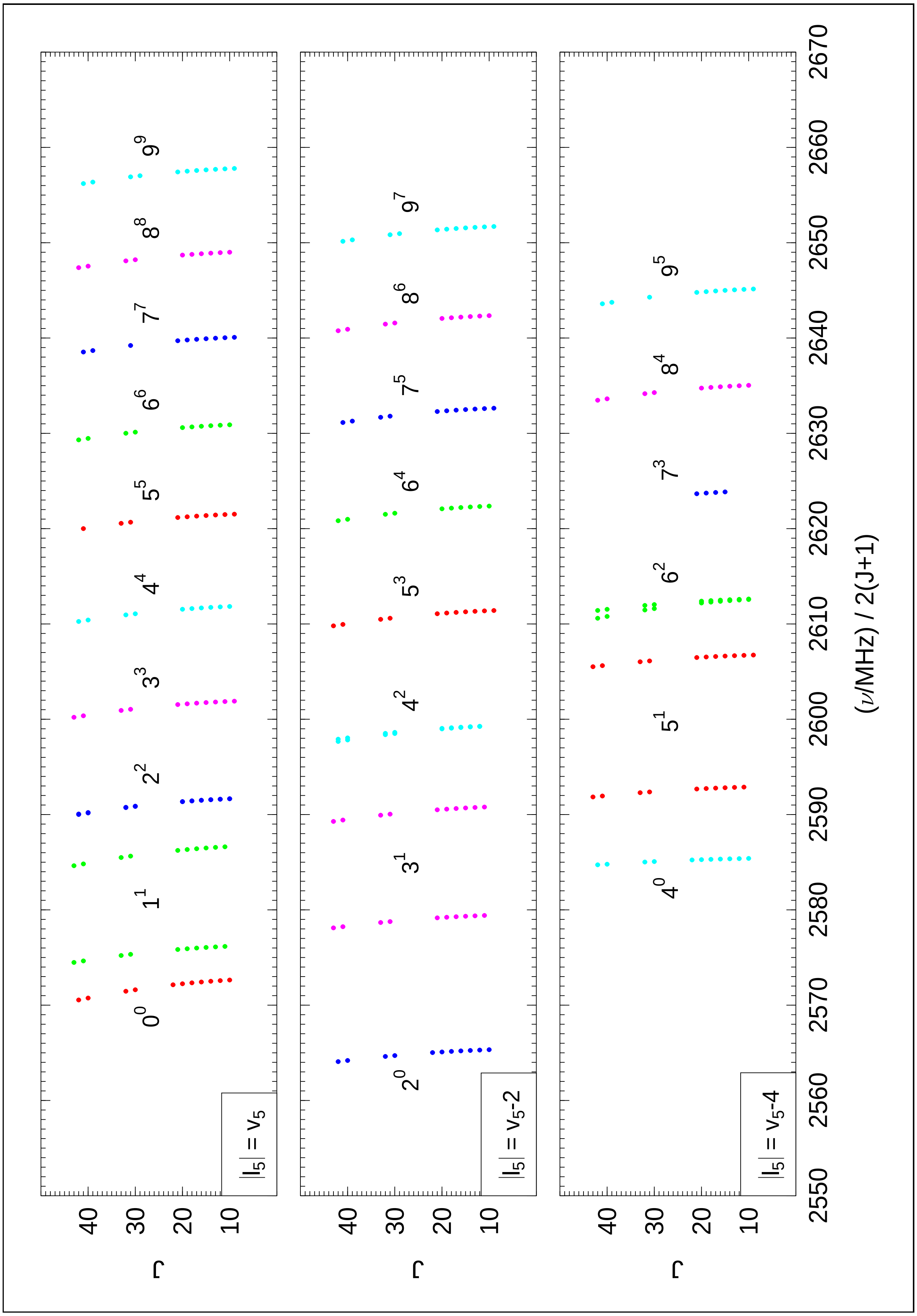


Abbildung 7.4 Fortrat-Diagramm von ^{35}ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung. Wiederum bezeichnet die Basis die Quantenzahl v_5 einer zweidimensionalen ClCN-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_5|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

ten in beiden Subzuständen $(3\nu_5^1)^{1e/f}$ kleiner als diejenige in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e/f}$. Damit bestätigt sich die bereits eingangs geäußerte Vermutung, daß es sich beim ClCNO analog dem BrCNO ebenfalls um ein hochgradig quasilineares Molekül mit einer extrem anharmonischen XCN-Knickschwingung handelt. Bei näherem Hinsehen scheinen beim ClCNO die Abweichungen von der Satellitenstruktur eines linearen Moleküls noch geringfügig ausgeprägter zu sein als beim BrCNO. Zu einer quantitativeren Charakterisierung mußten jedoch zunächst wieder exakte spektroskopische Konstanten bestimmt werden. Bevor hierauf aber näher eingegangen wird, soll zunächst noch die Zuordnung einiger weiterer Serien von a-Typ-Rotationsübergängen besprochen werden.

7.4.3 Kombinationszustände von Knickschwingungen

Zusätzlich zu den für ^{35}ClCNO und ^{37}ClCNO in angeregten Zuständen der ausgesprochen anharmonischen ClCN-Knickschwingung erhaltenen Satellitenstrukturen konnte für beide Isotopomere noch ein weiteres charakteristisches Muster von Serien von a-Typ-Rotationsübergängen identifiziert werden. Für ^{35}ClCNO sind die niedrigsten beobachteten Übergänge der ersten Serien in Abbildung 7.5 dargestellt. Neben den aus der Kernquadrupol-Aufspaltung abgeleiteten Beträgen der Quantenzahlen k der Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülachse ist jeweils auch die Vibrationsenergie des zugehörigen Subzustands angegeben. Zur Ableitung der aufgeführten Energien wurde jeweils für verschiedene a-Typ-Rotationsübergänge einer Serie die Intensität relativ zu dem entsprechenden a-Typ-Rotationsübergang im Schwingungsgrundzustand bestimmt, darüber die relative Population abgeschätzt und schließlich unter Annahme einer BOLTZMANN-Verteilung auf die Vibrationsenergie zurückgerechnet. Hierbei zeigte sich jedoch, daß die relativen Intensitäten insbesondere in den weiter von der Serie des Schwingungsgrundzustands entfernten Serien von Rotationsquantenzahl zu Rotationsquantenzahl erheblichen Schwankungen unterliegen, bedingt einerseits durch die stark frequenzabhängige Ausgangsleistung des Oszillators und andererseits durch die nicht völlig konstanten Fluß- und Pyrolysebedingungen. Der statistische Fehler einer derart bestimmten Vibrationsenergie lag daher im allgemeinen um $\pm 20\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Nach den Ergebnissen der bereits oben erwähnten *ab initio* -Berechnungen von PASINSZKI und WESTWOOD [4], die in Tabelle 7.1 zusammengefaßt sind, war es naheliegend, diese Serien in der Terminologie eines linearen Moleküls dem ersten angeregten Zustand der CNO-Knickschwingung ν_4 und den zugehörigen Kombinationszuständen, den Zuständen $\nu_4+n\nu_5$ zuzuordnen. Da sowohl

Tabelle 7.1 Harmonische Schwingungswellenzahlen von ClCNO, berechnet auf B3LYP/cc-pVTZ -Niveau und auf QCISD/6-311G(2d) -Niveau (Ref. [4]) sowie auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (diese Arbeit).

		B3LYP	QCISD			MP2
ν_1	$\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{s}$	$2456\,\mathrm{cm}^{-1}$	$2458\,\mathrm{cm}^{-1}$	ν_1^b	$\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{s}$	$2343\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_2	$\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{as}$	$1373\,\mathrm{cm}^{-1}$	$1330\,\mathrm{cm}^{-1}$	ν_2^b	$\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{as}$	$1450\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_3	$\nu(\mathrm{ClC})$	$626\,\mathrm{cm}^{-1}$	$613\,\mathrm{cm}^{-1}$	ν_3^b	$\nu(\mathrm{ClC})$	$699\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_4	$\delta(\mathrm{CNO})$	$466\,\mathrm{cm}^{-1}$	$470\,\mathrm{cm}^{-1}$	ν_4^b	$\delta(\mathrm{CNO})$	$477\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_5	$\delta(\mathrm{ClCN})$	$16\,\mathrm{cm}^{-1}$	$32\,\mathrm{cm}^{-1}$	ν_5^b	$\delta(\mathrm{ClCN})$	$209\,\mathrm{cm}^{-1}$
				ν_6^b	$\tau(\mathrm{CNO})$	$473\,\mathrm{cm}^{-1}$

auf B3LYP/cc-pVTZ -Niveau als auch auf QCISD/6-311G(2d) -Niveau eine lineare Gleichge-

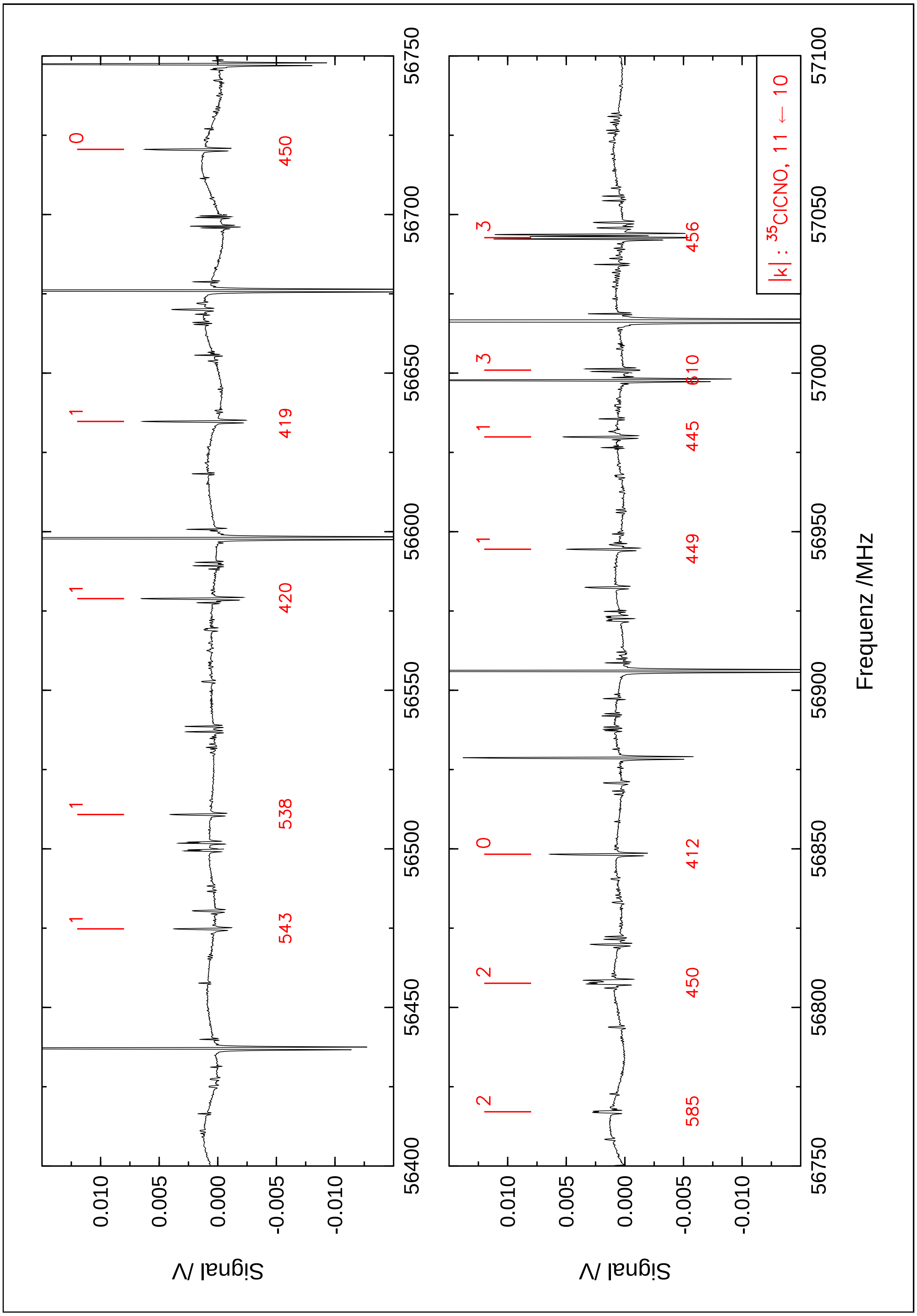


Abbildung 7.5 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz II. Für die zusätzlich identifizierten a-Typ-Rotationsübergänge von ^{35}ClCNO ist oberhalb der Basislinie der Betrag der Quantenzahl k angegeben, unterhalb der Basislinie das Wellenzahlenäquivalent der zugehörigen Vibrationsenergie in cm^{-1}. Zur Zuordnung der intensiven a-Typ-Rotationsübergänge siehe Abbildung 7.3.

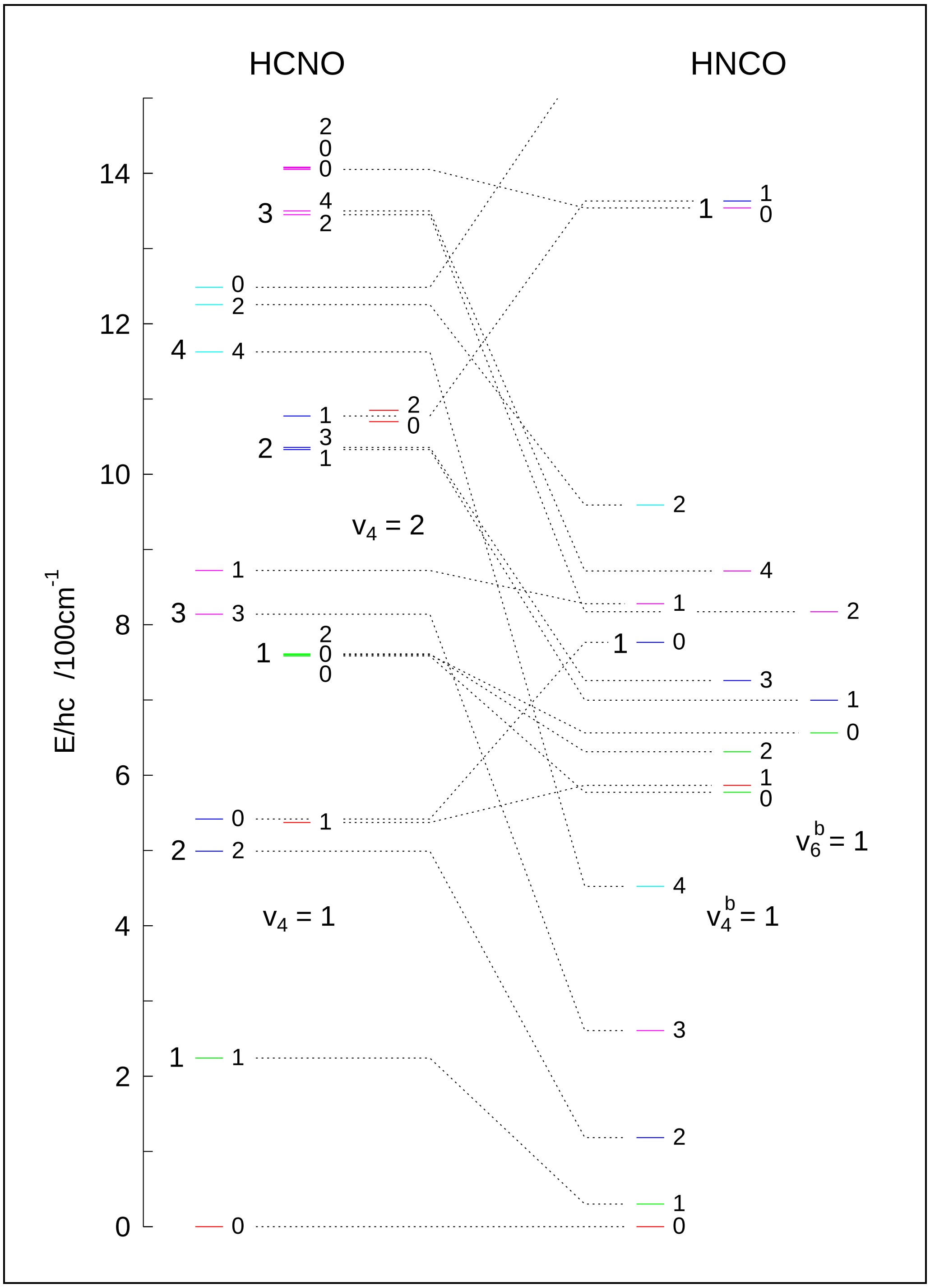


Abbildung 7.6 Korrelation der Energieniveaus der Knickschwingungen eines fast linearen und eines gewinkelten vieratomigen Moleküls. Rechts von jedem Energieniveau ist die Quantenzahl $l = |l_4 + l_5|$ bzw. k_a angegeben, links vom ersten Energieniveau eines Vibrationszustands immer die Quantenzahl v_5 bzw. v_5^{b}, insofern diese von Null verschieden ist. Zeichnung in Anlehnung an [6].

wichtsgeometrie vorhergesagt wird, tatsächlich wohl aber eine leicht gewinkelte Gleichgewichtsgeometrie vorliegt, wurde zur Kontrolle auch eine Frequenzrechnung auf MP2/cc-pVTZ -Niveau durchgeführt, auf dem ein ClCN-Winkel von 151.78° und ein CNO-Winkel von 170.52° vorhergesagt werden. Die Resultate dieser Rechnung können ebenfalls Tabelle 7.1 entnommen werden. Anstelle einer zweidimensionalen CNO-Knickschwingung, indiziert mit ν_4, erhält man jetzt zwei eindimensionale CNO-Knickschwingungen, indiziert mit ν_4^{b} und ν_6^{b}. Hierbei erfolgt die Knick-

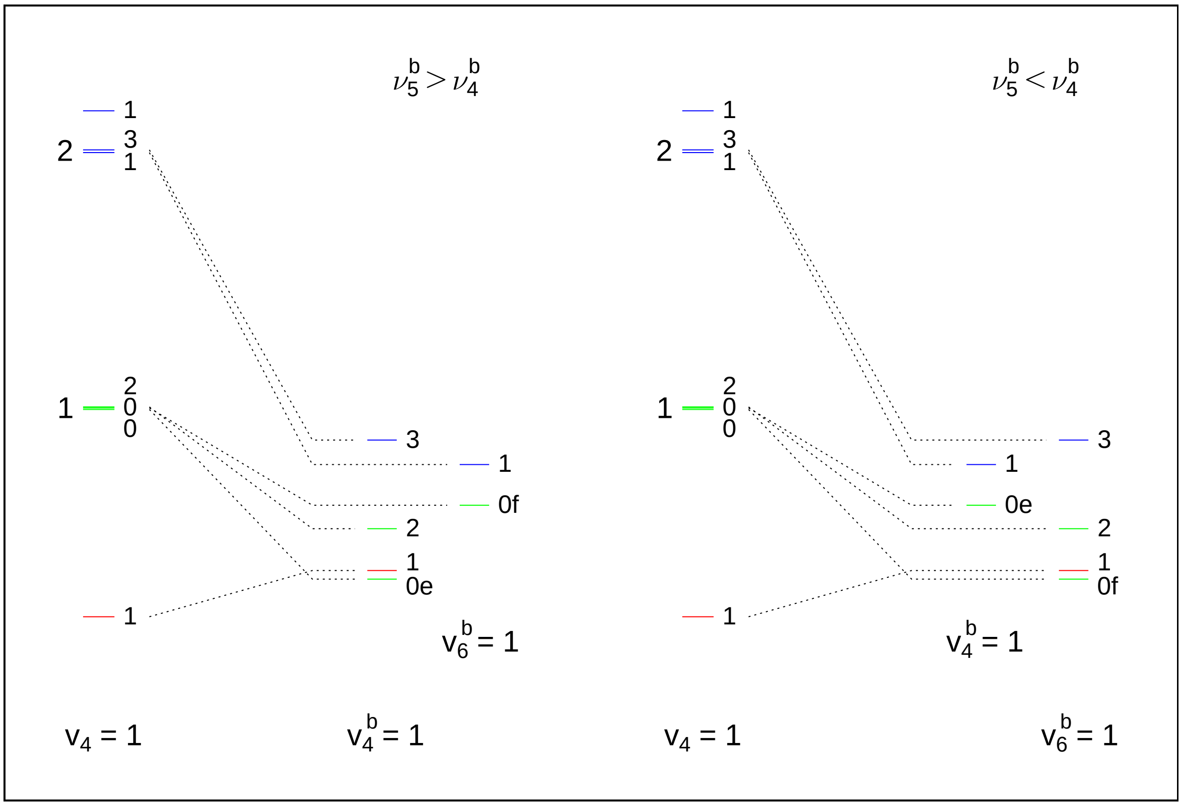


Abbildung 7.7 Korrelation der Energieniveaus der Knickschwingungen eines fast linearen und eines gewinkelten vieratomigen Moleküls, dargestellt für verschiedene relative Abfolgen der Vibrationsenergien des gewinkelten Moleküls. Die Indizierung der Energieniveaus erfolgt wie in Abbildung 7.6.

schwingung ν_4^b in der Ebene (engl. *in plane*) und gehört damit wie alle anderen Normalschwingungen zur Symmetrierasse A$'$, wohingegen die Knickschwingung ν_6^b aus der Ebene heraus erfolgt (engl. *out of plane*) und mithin zur Symmetrierasse A$''$ gehört. Interessant ist hier vor allem, daß die Knickschwingung ν_6^b energetisch nur unwesentlich unterhalb der Knickschwingung ν_4^b liegt, die beiden Knickschwingungen sind damit noch nahezu entartet. Auch die absoluten Wellenzahlen beider Knickschwingungen stimmen erstaunlich gut mit den auf B3LYP/cc-pVTZ -Niveau und auf QCISD/6-311G(2d) -Niveau für eine zweidimensionale CNO-Knickschwingung erhaltenen überein, womit die oben getroffene Zuordnung noch einmal bestätigt wird. Das sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß es sich hier immer um harmonische Wellenzahlen handelt, die unter Annahme einer quadratischen Potentialfunktion aus der zweiten Ableitung im Potentialminimum bestimmt wurden. Gerade die für die ClCN-Knickschwingung ν_5^b erhaltene Wellenzahl ist daher nur sehr bedingt aussagekräftig, obwohl sie scheinbar im richtigen Bereich liegt.

Bevor nun aber im Detail die Zuordnung der einzelnen Serien zu den jeweiligen Subzuständen beschrieben werden kann, erscheint es angebracht, etwas näher auf die Korrelation zwischen den Energieniveaus der beiden Knickschwingungen in einem linearen vieratomigen Molekül und denjenigen der drei Knickschwingungen in einem gewinkelten vieratomigen Molekül einzugehen. In Abbildung 7.6 sind auf der linken Seite in der Terminologie eines linearen Moleküls die Energieniveaus der fast linearen Knallsäure HCNO eingetragen, deren CNO-Knickschwingung ν_4 noch weitestgehend einer zweidimensionalen Knickschwingung in einem linearen Molekül entspricht. Analog sind auf der rechten Seite in der Terminologie eines gewinkelten Moleküls die Energieniveaus der gewinkelten Isocyansäure HNCO eingetragen, bei der sich deutlich zwei NCO-Knickschwingungen ν_4^b und ν_6^b unterscheiden lassen. Bei den beiden *in plane* -Knickschwingungen mit

A′-Symmetrie wurde hier aus Konsistenzgründen für die HNC-Knickschwingung die Bezeichnung ν_5^{b} und entsprechend für die NCO-Knickschwingung die Bezeichnung ν_4^{b} beibehalten, obwohl die HNC-Knickschwingung energetisch oberhalb der NCO-Knickschwingung liegt. Mithin sind die Knickschwingungen großer Amplitude mit ν_5 und ν_5^{b} bezeichnet, und die Korrelation zwischen den jeweils linken Kolumnen, in denen keine der anderen Knickschwingungen angeregt ist, entspricht der in Abbildung 1.1 für dreiatomige Moleküle gezeigten. Von den Kombinations-Zuständen von HCNO sind jeweils die Subzustände mit der betraglich größten Summe $l_4 + l_5$, mit der größten Quantenzahl l mit der tieferliegenden NCO-Knickschwingung ν_4^{b} von HNCO korreliert, die Subzustände mit betraglich kleineren Summen $l_4 + l_5$, mit kleineren Quantenzahlen l hingegen mit der höherliegenden NCO-Knickschwingungen ν_6^{b} oder mit verschiedenen Kombinations-Zuständen von HNCO. Eine Sonderstellung nehmen in diesem Zusammenhang die Subzustände $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$ und $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$ ein: Grundsätzlich ist der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$ mit der *in plane* -Knickschwingung mit A′-Symmetrie korreliert, der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$ entsprechend mit der *out of plane* -Knickschwingung mit A″-Symmetrie. Wie in Abbildung 7.7 gezeigt, erhält man damit ein leicht abweichendes Bild, wenn die Knickschwingung ν_6^{b} energetisch unterhalb der Knickschwingung ν_4^{b} liegt. Da die Knickschwingung ν_6^{b} symmetriebedingt zwischen den beiden *in plane* -Knickschwingungen ν_4^{b} und ν_5^{b} liegen muß, ist letztlich entscheidend, welche der beiden *in plane* -Knickschwingungen tiefer liegt.

Vor diesem Hintergrund wurde für die zusätzlich identifizierten Serien die in Abbildung 7.8 exemplarisch für ^{35}ClCNO wieder in Form eines FORTRAT-Diagramms gezeigte Zuordnung getroffen. Auch hier entsprechen die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände wieder der Nomenklatur eines linearen Moleküls mit zwei zweidimensionalen Knickschwingungen: Serien des gleichen Vibrationszustands sind in der gleichen Farbe dargestellt, die Indizierung der Subzustände erfolgt jetzt in der Form $(v_4^{|l_4|}, v_5^{|l_5|})^{|l_4+l_5|}$. Analog folgt die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme mit $k_a = |l_4 + l_5|$ wieder der Terminologie eines gewinkelten Moleküls mit drei eindimensionalen Knickschwingungen: Das obere Diagramm entspricht dem ersten angeregten Zustand der hier tieferliegenden CNO-Knickschwingung ν_6^{b} aus der Ebene heraus und das mittlere dem ersten angeregten Zustand der hier höherliegenden CNO-Knickschwingung ν_4^{b} in der Ebene. Das untere Diagramm schließlich entspricht einem Kombinations-Zustand, in dem vermutlich die CNO-Knickschwingung ν_6^{b} aus der Ebene heraus und die ClCN-Knickschwingung ν_5^{b} in der Ebene einfach angeregt sind. Zusätzlich sind in den Diagrammen für einige Serien auch wieder die Vibrationsenergien der zugehörigen Subzustände angegeben.

Wie man leicht sieht, ist die erhaltene Satellitenstruktur noch sehr ähnlich derjenigen eines linearen Moleküls. Auffallend ist lediglich, daß die im unteren Diagramm gezeigten Serien gegenüber den im mittleren und im oberen Diagramm gezeigten Serien des gleichen Vibrationszustands schon recht weit zu niedrigeren reduzierten Übergangsfrequenzen verschoben sind. So sind die spektroskopischen Rotationskonstanten in den beiden energetisch höherliegenden Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e/f}$ um mehr als 21 MHz kleiner als in den beiden energetisch tieferliegenden Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$ und sogar rund 25 MHz kleiner als die spektrokopische Rotationskonstante in den Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$. Übrigens sind damit auch hier die spektroskopischen Rotationskonstanten in den Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e/f}$ wieder kleiner als in den Subzuständen $(\nu_4^1)^{1e/f}$. Entscheidender ist aber, daß sich die Wellenzahlenäquivalente der Vibrationsenergien der Subzustände $(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e/f}$ auf der einen Seite und der Subzustände $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$ sowie $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$ auf der anderen Seite offenbar um mehr als 80 cm^{-1} unterscheiden. Auch die

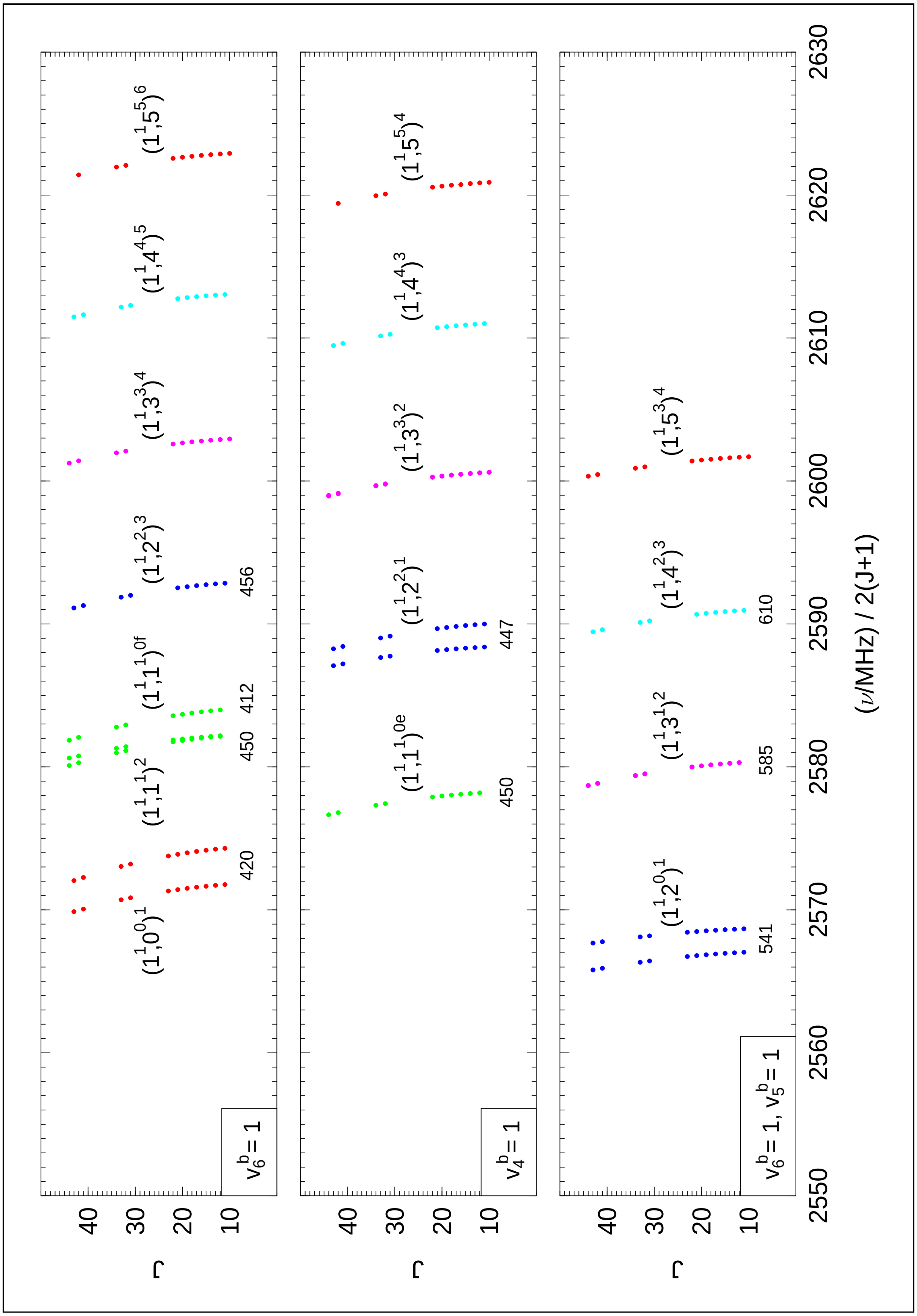


Abbildung 7.8 Fortrat-Diagramm von ^{35}ClCNO in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen. Wieder in der Terminologie eines linearen Moleküls sind die zugehörigen Subzustände der einzelnen Serien in der Form $(v_4^{|l_4|}, v_5^{|l_5|})^{|l_4+l_5|}$ indiziert. Unterhalb einiger Serien ist zusätzlich auch das Wellenzahlenäquivalent der zugehörigen Vibrationsenergie in cm^{-1} angegeben.

Tabelle 7.2 Kopplungskonstanten eQq für ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung, bestimmt nach Gleichung (3.127).

		^{35}ClCNO			^{37}ClCNO	
Subzustand	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz
Grund		−80.94 **			−63.16 **	
$(\nu_5^1)^{1e/f}$		−80.02 **			−62.52 **	
$(2\nu_5^2)^{2e/f}$		−79.10 **			−61.89 **	
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−78.5 (15)		10	−62.2 (19)	
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−76.68 (82)		10	−61.1 (11)	
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	9	−76.69 (52)		10	−59.20 (70)	
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	9	−75.44 (36)		10	−59.66 (48)	
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	9	−74.47 (26)		10	−58.62 (35)	
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	9	−73.53 (20)		10	−58.05 (27)	
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	9	−72.59 (16)		10	−57.44 (21)	
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	10	−71.76 (17)			−56.79 **	
$(11\nu_5^{11})^{11e/f}$	11	−70.79 (19)				
$(12\nu_5^{12})^{12e/f}$		−69.87 **				
$(2\nu_5^0)^{0e}$		−80.11 **			−62.51 *	
$(3\nu_5^1)^{1e/f}$		−79.18 **			−61.86 *	
$(4\nu_5^2)^{2e/f}$		−78.25 **			−61.22 *	
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−77.7 (15)		10	−61.2 (19)	
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−75.91 (82)		10	−60.5 (11)	
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	9	−75.80 (52)		10	−58.62 (70)	
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	9	−74.53 (36)			−58.66 *	
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	9	−73.57 (26)			−58.01 *	
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	9	−72.66 (20)			−57.37 *	
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	9	−71.78 (16)				
$(12\nu_5^{10})^{10e/f}$		−70.83 **				
$(4\nu_5^0)^{0e}$		−79.81 **			−62.28 *	
$(5\nu_5^1)^{1e/f}$		−78.76 **			−61.54 *	
$(6\nu_5^2)^{2e/f}$		−77.71 **			−60.80 *	
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−76.9 (15)		10	−60.8 (19)	
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−75.15 (82)		10	−59.1 (11)	
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	9	−74.76 (52)			−58.59 *	
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	9	−73.56 (36)			−57.86 *	
$(11\nu_5^6)^{7e/f}$	9	−72.45 (26)				
$(12\nu_5^6)^{8e/f}$		−71.43 **				
$(6\nu_5^0)^{0e}$		−78.11 *			−60.95 *	
$(7\nu_5^1)^{1e/e}$		−76.82 *			−60.02 *	
$(8\nu_5^2)^{2e/f}$		−75.54 *			−59.10 *	
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−74.3 (15)				
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−72.99 (82)				

* Abgeschätzt. Siehe Text. ** Extrapoliert. Siehe Text.

Vibrationsenergien der anderen Subzustände entsprechen in ihrer relativen Abfolge viel eher einem gewinkelten als einem linearen Molekül. So scheinen die Subzustände $(\nu_4^1)^{1e/f}$ energetisch sogar etwas höher zu liegen als der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$, was wie Abbildung 7.6 und 7.7 zu entnehmen nur für ein weitgehend gewinkeltes Molekül zu erwarten ist. Etwas plakativ formuliert könnte man also sagen, daß die Kombinations-Zustände der Knickschwingungen im ClCNO zwar bereits das Vibrationsspektrum der Kombinations-Zustände eines gewinkelten Moleküls, aber noch das Rotationsspektrum der Kombinations-Zustände eines linearen Moleküls besitzen.

Hierbei sollte allerdings nicht übersehen werden, daß die Serie des Subzustands $(\nu_4^1)^{1e}$ der einfach angeregten CNO-Knickschwingung ν_4 anders als in einem linearen Molekül bei kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen liegt als die Serie des Schwingungsgrundzustands.

7.5 Quantitative Analyse des Spektrums

Die quantitative Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge von Chlorfulminat ClCNO wurde ganz analog zur Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge von Bromfulminat BrCNO wieder in zwei Schritten durchgeführt: Zuerst wurde wieder die Kernquadrupol-Aufspaltung analysiert und für alle erkennbar aufgespaltenen Übergänge die Mittelfrequenz bestimmt, die der hypothetischen Übergangsfrequenz ohne Kernquadrupol-Aufspaltung entspricht. Anschließend wurden dann wie gehabt für jede Serie spektroskopische Konstanten nach Gleichung (1.11) bestimmt.

7.5.1 Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten

Für die Analyse der Kernquadrupol-Aufspaltung wurde auch hier wieder nur das Kernquadrupol-Moment des ^{35}Cl-Kerns bzw. des ^{37}Cl-Kerns berücksichtigt, da das Kernquadrupol-Moment des ^{14}N-Kerns betraglich immer noch um mehr als zwei Größenordnungen kleiner ist. Entsprechend wurde auch die kernmagnetische Wechselwirkung weiterhin vernachlässigt.

Wiederum wurde nun so vorgegangen, daß den in Abschnitt 4.2.3 besprochenen Linienlisten zunächst die Frequenzen der einzelnen Komponenten des niedrigsten und am stärksten aufgespaltenen Übergangs jeder Serie entnommen wurden und für jede Serie eine Kopplungskonstante eQq bestimmt wurde. Da die drei Komponenten mit $\Delta F = \pm 0$ trotz niedrigerer Rotationsquantenzahlen im allgemeinen immer noch zu schwach waren, wurden abermals durchgehend nur die

Tabelle 7.3 Kopplungskonstanten eQq für ClCNO in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen, bestimmt nach Gleichung (3.127).

	^{35}ClCNO			^{37}ClCNO		
Subzustand	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$		-80.02^*			-62.52^*	
$(\nu_4^1)^{1e/f}$		-80.94^*			-63.16^*	
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2e/f}$		-80.02^*			-62.52^*	
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$	11	$-79.5\,(25)$			-61.89^*	
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4e/f}$	9	$-77.66\,(82)$		10	$-62.4\,(11)$	
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{5e/f}$	9	$-77.47\,(52)$				
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{6e/f}$	9	$-76.40\,(36)$				
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$		-80.02^*				
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$		-79.10^*				
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e/f}$		-78.17^*				
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{3e/f}$	9	$-77.5\,(15)$				
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{4e/f}$	9	$-75.91\,(81)$				
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e/f}$		-80.11^*				
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2e/f}$		-79.18^*				
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^2)^{3e/f}$	10	$-80.1\,(19)$				
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^3)^{4e/f}$	9	$-77.52\,(82)$				

* Abgeschätzt. Siehe Text.

vier Komponenten mit $\Delta F = +1$ berücksichtigt. Allerdings war es damit grundsätzlich nicht mehr möglich, zuverlässige Kopplungskonstanten für Serien mit $|k| \leq 2$ zu bestimmen, da in diesen Fällen die Aufspaltung der Komponenten mit $\Delta F = +1$ selbst in den mit reduziertem Modulationshub aufgenommenen Spektren nur noch ansatzweise aufgelöst war. Ebenfalls problematisch war die Bestimmung von Kopplungskonstanten für Serien mit betraglich sehr großen Quantenzahlen k, da hier bedingt durch die geringe Population auch die Komponenten mit $\Delta F = +1$ bereits sehr schwach waren. Die für alle anderen Serien wieder unter Verwendung des bereits vorgestellten Programms quad32 erhaltenen Resultate sind in Tabelle 7.2 und 7.3 zusammengefaßt. Anzumerken ist noch, daß beim Isotopomer ^{37}ClCNO von allen niedrigen Übergängen in der Serie der Subzustände $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$ immer nur zwei der vier Komponenten, immer nur eines der beiden nicht aufgelösten Paare von Komponenten ungestört war, so daß auch hier keine Kopplungskonstante bestimmt werden konnte.

Bezieht man sich auf die Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls, wie sie der Untergliederung von Tabelle 7.2 und 7.3 zugrunde liegt, so findet man für einen gegebenen Vibrationszustand noch deutlicher als beim BrCNO eine im wesentlichen lineare Abhängigkeit der Kopplungskonstante eQq vom Betrag der Quantenzahl k. Beim Isotopomer ^{35}ClCNO liefert eine Regressionsanalyse für den Grundzustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung:

$$eQq\,/\mathrm{MHz} = -80.94\,(18) + 0.923\,(29) \cdot |k| \tag{7.1}$$

mit einer Standardabweichung von 0.10 MHz, weiter für den ersten angeregten Zustand:

$$eQq\,/\mathrm{MHz} = -80.11\,(25) + 0.927\,(32) \cdot |k| \tag{7.2}$$

mit einer Standardabweichung von 0.11 MHz und für den zweiten angeregten Zustand:

$$eQq\,/\mathrm{MHz} = -79.81\,(44) + 1.048\,(70) \cdot |k| \tag{7.3}$$

mit einer Standardabweichung von 0.15 MHz. Auf dieser Grundlage konnten weitere Kopplungskonstanten relativ zuverlässig extrapoliert werden. Entsprechend wurde auch beim Isotopomer ^{37}ClCNO für den Grundzustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung vorgegangen, wobei mit einer Standardabweichung von 0.23 MHz folgende Ausgleichsgerade erhalten wurde:

$$eQq\,/\mathrm{MHz} = -63.16\,(53) + 0.637\,(66) \cdot |k|\ . \tag{7.4}$$

Demhingegen konnten hier für den ersten und den zweiten angeregten Zustand keine brauchbaren Ausgleichsgeraden mehr angepaßt werden, so daß zusätzliche Kopplungskonstanten durch Vergleich mit dem Isotopomer ^{35}ClCNO abgeschätzt werden mußten. Für den dritten angeregten Zustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung können schließlich bei beiden Isotopomeren lediglich auf der Grundlage der niedriger angeregten Zustände abgeschätzte Werte angegeben werden, und Gleiches gilt auch für die Kombinationszustände.

Wie bereits im Fall von BrCNO wurden nun wieder für jeden erkennbar aufgespaltenen Übergang einer Serie die Frequenzen der einzelnen Komponenten aus den Linienlisten entnommen und mit der zugehörigen Kopplungskonstante, wie sie in Tabelle 7.2 oder 7.3 aufgeführt ist, die Mittelfrequenzen bestimmt. Hierzu wurde diesmal allerdings nicht mehr das Tabellen-Kalkulationsprogramm Excel[3] verwendet, sondern das in der Programmiersprache C geschriebene Programm est32. Gegenüber Excel bietet dieses Programm vor allem den Vorteil, daß unmittelbar Dateien

[3] Microsoft Excel, Version 5.0

Tabelle 7.4 Spektroskopische Konstanten für ^{35}ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /μHz	L_{ps} /nHz	σ /Hz
Grund	2 572.781 79 (17)	609.85 (22)	1 801 (67)		10.0
$(\nu_5^1)^{1e}$	2 576.297 49 (12)	471.97 (15)	1 017 (47)		7.0
$(\nu_5^1)^{1f}$	2 586.776 24 (13)	557.98 (18)	1 390 (54)		8.1
$(2\nu_5^2)^{2e}$	2 591.769 74 (27)	479.16 (30)	902 (86)		11.0
$(2\nu_5^2)^{2f}$	2 591.770 64 (10)	463.838 (30)			7.9
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	2 601.988 47 (15)	462.14 (21)	594 (65)		9.9
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	2 611.943 96 (11)	457.55 (15)	594 (47)		7.2
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	2 621.609 30 (20)	457.07 (28)	612 (89)		11.7
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	2 631.005 85 (12)	459.06 (17)	507 (55)		7.5
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	2 640.164 84 (13)	463.60 (19)	527 (62)		7.8
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	2 649.116 43 (13)	469.73 (18)	473 (58)		7.3
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	2 657.887 92 (14)	478.17 (19)	604 (62)		8.4
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	2 666.502 03 (14)	487.26 (19)	347 (62)		7.5
$(11\nu_5^{11})^{11e/f}$	2 674.979 91 (23)	499.45 (31)	379 (99)		12.9
$(12\nu_5^{12})^{12e/f}$	2 683.338 49 (27)	514.63 (32)	4 390 (100)		7.9 *
$(2\nu_5^0)^{0e}$	2 565.412 23 (15)	368.57 (20)	2 544 (61)		9.1
$(3\nu_5^1)^{1e}$	2 579.516 26 (13)	366.50 (17)	1 033 (51)		7.7
$(3\nu_5^1)^{1f}$	2 590.909 29 (12)	425.11 (15)	1 405 (48)		7.1
$(4\nu_5^2)^{2e}$	2 599.400 04 (18)	467.57 (23)	−264 (70)		9.9
$(4\nu_5^2)^{2f}$	2 599.399 91 (17)	405.62 (22)	871 (67)		9.5
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	2 611.497 09 (20)	439.55 (27)	480 (84)		12.9
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	2 622.473 09 (16)	445.72 (23)	620 (73)		9.7
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	2 632.725 53 (19)	451.85 (26)	384 (84)		11.4
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	2 642.459 80 (12)	459.63 (17)	469 (56)		7.0
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	2 651.795 91 (14)	468.52 (19)	508 (62)		8.3
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	2 660.810 81 (15)	477.85 (21)	371 (68)		9.1
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	2 669.549 03 (22)	490.91 (31)	333 (98)		12.2
$(12\nu_5^{10})^{10e/f}$	2 677.776 (19)	969 (61)	$313 \cdot 10^3$	$-337 \cdot 10^3$	77.0 *
$(4\nu_5^0)^{0e}$	2 585.441 85 (12)	195.85 (16)	678 (49)		7.2
$(5\nu_5^1)^{1e}$	2 592.963 06 (12)	290.93 (16)	956 (50)		6.8
$(5\nu_5^1)^{1f}$	2 606.800 31 (14)	334.33 (18)	535 (55)		8.2
$(6\nu_5^2)^{2e}$	2 612.700 19 (18)	566.89 (23)	−687 (70)		10.1
$(6\nu_5^2)^{2f}$	2 612.699 69 (16)	348.67 (21)	662 (64)		8.9
$(7\nu_5^3)^{3e}$	2 624.061 79 (24)	409.87 (55)	−5 230 (420)	440 (100)	8.0
$(7\nu_5^3)^{3f}$	2 624.062 13 (16)	412.37 (24)	−1 314 (76)		9.1
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	2 635.146 03 (21)	453.15 (30)	149 (96)		12.2
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	2 645.237 43 (19)	464.46 (27)	−545 (88)		11.0
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	2 654.907 52 (17)	476.52 (24)	700 (76)		10.2
$(11\nu_5^7)^{7e/f}$	2 664.088 99 (17)	483.77 (23)	195 (73)		9.9
$(12\nu_5^8)^{8e/f}$	2 672.931 3 (10)	492.1 (18)	−12 640 (950)		16.2 *
$(6\nu_5^0)^{0e}$	2 606.548 45 (21)	104.65 (46)	2 460 (330)	−215 (74)	7.5
$(7\nu_5^1)^{1e}$	2 608.746 35 (15)	247.94 (20)	1 203 (60)		8.9
$(7\nu_5^1)^{1f}$	2 625.419 11 (15)	299.95 (21)	−1 241 (65)		8.4
$(8\nu_5^2)^{2e}$	2 627.689 28 (34)	734.76 (72)	−11 490 (510)	1 690 (120)	9.3
$(8\nu_5^2)^{2f}$	2 627.686 93 (31)	241.84 (66)	−5 670 (470)	600 (110)	8.5
$(9\nu_5^3)^{3e}$	2 638.703 02 (20)	492.36 (28)	−3 601 (93)		11.5
$(9\nu_5^3)^{3f}$	2 638.701 78 (21)	492.08 (30)	3 376 (98)		12.2
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	2 648.373 17 (26)	524.72 (40)	−5 200 (130)		14.3

* Gestört. Siehe Text.

Tabelle 7.5 Spektroskopische Konstanten für ^{35}ClCNO in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /μHz	L_{ps} /nHz	σ /Hz
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$	2 584.156 50 (14)	601.64 (19)	2 998 (57)		8.5
$(\nu_4^1)^{1e}$	2 571.900 03 (17)	550.48 (22)	735 (68)		9.1
$(\nu_4^1)^{1f}$	2 574.465 92 (16)	659.51 (21)	2 003 (65)		9.7
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2e}$	2 582.303 67 (20)	574.49 (25)	1 471 (76)		11.1
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2f}$	2 582.303 18 (10)	434.755 (36)			11.2
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$	2 592.973 10 (19)	510.19 (25)	3 261 (76)		11.3
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4e/f}$	2 603.032 29 (14)	461.77 (19)	708 (59)		9.0
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{5e/f}$	2 613.156 47 (20)	455.63 (27)	526 (84)		12.6
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{6e/f}$	2 623.006 65 (13)	453.95 (18)	576 (57)		7.4
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$	2 578.307 75 (16)	431.57 (21)	1 356 (64)		9.5
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e}$	2 588.475 26 (15)	377.99 (19)	73 (59)		8.7
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1f}$	2 590.115 99 (15)	504.73 (20)	1 032 (61)		9.0
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e}$	2 600.697 90 (32)	450.55 (32)	−732 (90)		10.7
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2f}$	2 600.698 55 (47)	438.29 (47)	−830 (130)		15.6
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{3e/f}$	2 611.117 28 (12)	446.42 (17)	738 (55)		7.4
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{4e/f}$	2 620.979 95 (16)	445.72 (23)	1 239 (73)		9.6
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e}$	2 567.123 03 (16)	369.78 (21)	4 079 (63)		9.4
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1f}$	2 568.745 86 (19)	300.35 (25)	3 958 (76)		11.3
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2e}$	2 580.433 29 (28)	454.65 (36)	1 580 (110)		15.8
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2f}$	2 580.428 89 (35)	446.22 (45)	−50 (40)		18.9
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^2)^{3e/f}$	2 591.057 51 (16)	437.37 (21)	896 (66)		9.0
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^3)^{4e/f}$	2 601.776 40 (30)	396.88 (62)	8 170 (310)		11.0 *

* Gestört. Siehe Text.

im ASCII-Format eingelesen und ausgegeben werden, womit die Anbindung an schon vorhandene Programme erheblich erleichtert wurde. Gleichzeitig werden immer auch Reihenentwicklungskonstanten angepaßt und Mittelfrequenzen für weitere Übergänge vorausberechnet.

Durch diese Funktion ließen sich die für jede Serie erhaltenen Mittelfrequenzen problemlos aus den Linienlisten um die Übergangsfrequenzen sämtlicher nicht mehr erkennbar aufgespaltener Übergänge ergänzen. Nachdem diese Frequenzen wieder mit den in Tabelle 4.3 aufgeführten Kalibrationsfunktionen korrigiert worden waren, wurden schließlich wieder mit dem Programm linc96 die in Tabelle 7.4 bis 7.7 zusammengestellten spektroskopischen Konstanten bestimmt. Wie gehabt, blieben hierbei all diejenigen Übergänge unberücksichtigt, bei denen entweder eine Aufspaltung durch Kernquadrupol-Wechselwirkung gerade nicht mehr aufgelöst war oder eine Aufspaltung durch l-Typ-Resonanz gerade noch nicht aufgelöst war. In Anhang D findet sich eine Zusammenstellung aller experimentellen Übergangsfrequenzen und deren Abweichungen von der jeweils berechneten Übergangsfrequenz.

Erwartungsgemäß decken sich die in Tabelle 7.4 bis 7.7 angegebenen Standardabweichungen σ wieder mit der in Kapitel 4 zu 10 kHz abgeschätzten Unsicherheit einer experimentellen Übergangsfrequenz, und wieder deutet ein Asterix hinter einer Standardabweichung an, daß die betreffende Serie offenbar durch eine zufällige Resonanz stark gestört ist. Analog zum BrCNO wurde in diesen Fällen versucht, nur weitgehend ungestörte Übergänge bei der Anpassung spektroskopischer Konstanten zu berücksichtigen. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß bei den beiden Isotopomeren von ClCNO anders als bei den beiden Isotopomeren von BrCNO für sämtliche Serien bis einschließlich des zehnten angeregten Zustands der anharmonischen Knickschwingung

Tabelle 7.6 Spektroskopische Konstanten für ^{37}ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /μHz	L_{ps} /nHz	σ /Hz
Grund	2 511.446 12 (16)	583.12 (21)	1 555 (62)		10.5
$(\nu_5^1)^{1e}$	2 514.969 29 (16)	452.60 (20)	903 (59)		10.0
$(\nu_5^1)^{1f}$	2 524.999 15 (13)	533.52 (16)	1 287 (49)		8.3
$(2\nu_5^2)^{2e}$	2 529.977 68 (22)	458.85 (24)	856 (65)		9.1
$(2\nu_5^2)^{2f}$	2 529.978 62 (12)	444.607 (36)			9.1
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	2 539.961 70 (18)	442.54 (23)	576 (66)		11.3
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	2 549.690 44 (13)	437.84 (16)	520 (48)		8.2
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	2 559.136 65 (18)	437.01 (25)	451 (75)		10.1
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	2 568.321 11 (17)	439.46 (23)	550 (69)		10.5
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	2 577.273 57 (10)	443.66 (13)	549 (41)		6.0
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	2 586.023 29 (10)	449.39 (14)	487 (44)		6.2
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	2 594.597 07 (11)	456.93 (17)	468 (54)		5.7
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	2 603.016 47 (33)	465.18 (40)	150 (120)		15.9
$(2\nu_5^0)^{0e}$	2 504.225 93 (13)	354.09 (16)	2 390 (48)		8.2
$(3\nu_5^3)^{1e}$	2 518.123 89 (18)	351.88 (23)	928 (66)		11.3
$(3\nu_5^3)^{1f}$	2 529.026 82 (13)	407.15 (17)	1 318 (50)		8.6
$(4\nu_5^2)^{2e}$	2 537.437 46 (20)	445.84 (25)	−166 (72)		11.9
$(4\nu_5^2)^{2f}$	2 537.437 60 (16)	389.32 (20)	937 (59)		9.7
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	2 549.257 20 (16)	420.28 (20)	468 (59)		10.1
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	2 559.982 29 (22)	425.41 (31)	364 (94)		12.6
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	2 570.003 26 (16)	432.45 (21)	501 (65)		9.9
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	2 579.518 46 (18)	439.37 (23)	441 (68)		9.8
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	2 588.646 83 (39)	446.97 (50)	270 (150)		21.7
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	2 597.465 07 (16)	456.28 (20)	266 (59)		7.2
$(4\nu_5^0)^{0e}$	2 523.755 64 (14)	189.74 (18)	561 (53)		9.1
$(5\nu_5^1)^{1e}$	2 531.272 03 (14)	279.54 (17)	681 (51)		8.6
$(5\nu_5^1)^{1f}$	2 544.509 02 (14)	321.10 (18)	542 (52)		8.7
$(6\nu_5^2)^{2e}$	2 550.435 84 (18)	535.42 (23)	−564 (68)		11.4
$(6\nu_5^2)^{2f}$	2 550.435 21 (15)	334.41 (19)	607 (57)		9.6
$(7\nu_5^3)^{3e}$	2 561.377 35 (36)	358.44 (79)	−9 910 (600)	840 (140)	10.2
$(7\nu_5^3)^{3f}$	2 561.378 58 (18)	363.11 (25)	−4 489 (74)		9.5
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	2 572.368 40 (16)	433.11 (21)	376 (65)		8.9
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	2 582.240 77 (20)	442.46 (22)	99 (62)		8.6
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	2 591.709 0 (88)	457.3 (43)			49.9
$(6\nu_5^0)^{0e}$	2 544.418 43 (34)	115.83 (65)	4 960 (430)	−560 (92)	10.8
$(7\nu_5^1)^{1e}$	2 546.749 45 (17)	239.20 (21)	1 177 (63)		10.8
$(7\nu_5^1)^{1f}$	2 562.706 07 (13)	286.41 (18)	−921 (57)		8.1
$(8\nu_5^2)^{2e}$	2 564.935 62 (36)	658.64 (74)	−16 260 (510)	2 130 (120)	11.4
$(8\nu_5^2)^{2f}$	2 564.933 20 (26)	208.35 (53)	−8 730 (370)	735 (83)	7.7

keine merklichen Störungen beobachtet werden konnten. Erst für die Serien der Subzustände $(12\nu_5^{12})^{12e/f}$, $(12\nu_5^{10})^{10e/f}$ und $(12\nu_5^8)^{8e/f}$ des zwölften angeregten Zustands der anharmonischen Knickschwingung lassen sich beim Isotopomer ^{35}ClCNO deutliche Störungen feststellen. Allerdings soll nicht verschwiegen werden, daß sich die spektroskopischen Konstanten H_{ps} in den Subzuständen $(9\nu_5^5)^{5e/f}$ für beide Isotopomere stark unterscheiden, was als ein Indiz für eine leichte Störung gewertet werden kann. Für die beim BrCNO vermutlich extrem gestörten Serien der Subzustände $(7\nu_5^1)^{1e}$ und $(7\nu_5^1)^{1f}$ lassen sich hingegen beim ClCNO keinerlei Anzeichen für eine Störung feststellen. Betrachtet man nun die Serien der Kombinationszustände, so können

Tabelle 7.7 Spektroskopische Konstanten für ^{37}ClCNO in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /μHz	L_{ps} /nHz	σ /Hz
$(\nu_4^1+\nu_5^1)^{1f}$	2 522.530 76 (15)	573.33 (18)	2 675 (54)		9.1
$(\nu_4^1)^{1e}$	2 510.609 96 (15)	527.92 (20)	595 (58)		9.9
$(\nu_4^1)^{1f}$	2 513.040 70 (28)	622.97 (36)	510 (100)		17.7
$(\nu_4^1+\nu_5^1)^{2e}$	2 520.722 20 (16)	549.53 (21)	1 372 (63)		9.4
$(\nu_4^1+\nu_5^1)^{2f}$	2 520.721 80 (10)	419.408 (26)			9.0
$(\nu_4^1+2\nu_5^2)^{3e/f}$	2 531.304 27 (38)	517.55 (47)	5 640 (130)		21.4
$(\nu_4^1+3\nu_5^3)^{4e/f}$	2 540.977 57 (18)	442.03 (22)	615 (65)		11.1
$(\nu_4^1+\nu_5^1)^{0e}$	2 516.862 56 (17)	415.65 (21)	1 278 (62)		10.7
$(\nu_4^1+2\nu_5^2)^{1e}$	2 526.820 75 (16)	363.70 (21)	242 (61)		10.0
$(\nu_4^1+2\nu_5^2)^{1f}$	2 528.417 84 (17)	481.71 (22)	1 034 (65)		11.1
$(\nu_4^1+3\nu_5^3)^{2e}$	2 538.732 08 (30)	430.98 (30)	−617 (82)		11.1
$(\nu_4^1+3\nu_5^3)^{2f}$	2 538.732 96 (42)	420.20 (43)	−640 (120)		15.6
$(\nu_4^1+2\nu_5^0)^{1e}$	2 505.850 78 (18)	355.99 (24)	3 580 (70)		10.9
$(\nu_4^1+2\nu_5^0)^{1f}$	2 507.363 50 (19)	293.39 (24)	3 394 (71)		12.1
$(\nu_4^1+3\nu_5^1)^{2e}$	2 518.797 72 (56)	427.5 (12)	64 (610)		13.8 *
$(\nu_4^1+3\nu_5^1)^{2f}$	2 518.797 95 (56)	429.3 (12)	3 040 (610)		13.8 *

* Gestört. Siehe Text.

auch hier nur in wenigen Fällen signifikante Störungen beobachtet werden: Beim Isotopomer ^{37}ClCNO sind erst die Serien der Subzustände $(\nu_4^1+3\nu_5^1)^{2e}$ und $(\nu_4^1+3\nu_5^1)^{2f}$ merklich gestört, beim Isotopomer ^{35}ClCNO sogar erst die Serie der Subzustände $(\nu_4^1+5\nu_5^3)^{4e/f}$.

Die Tatsache, daß beim ClCNO zumindest bei niedrigen Energien offenbar merklich seltener zufällige Resonanzen auftreten als beim BrCNO dürfte nicht zuletzt darauf zurückzuführen sein, daß die Zustandsdichte beim ClCNO deutlich geringer ist. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß der erste angeregte Zustand der ClC-Streckschwingung ν_3 im ClCNO erst bei etwa 650 cm^{-1} liegt, also rund 150 cm^{-1} oberhalb des ersten angeregten Zustands der BrC-Streckschwingung ν_3 im BrCNO.

Vergleicht man nun Chlorfulminat ClCNO mit dem isoelektronischen Chlorfluoracetylen ClCCF, einem regulär linearen Molekül [7], so fällt auf, daß die für ClCNO bestimmten Zentrifugalverzerrungskonstanten etwa drei- bis fünfmal größer sind. Gleiches gilt auch für Bromfulminat BrCNO und Bromfluoracetylen BrCCF, ebenfalls ein regulär lineares Molekül [8]. Hierin bestätigt sich noch einmal die sehr labile Geometrie der Halogenfulminate, der stark anharmonische Charakter des Minimums auf der Energiehyperfläche. Übrigens sind die spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} relativ zu den spektroskopischen Rotationskonstanten B_{ps} beim ClCNO rund 20 % größer als beim BrCNO.

Tabelle 7.8 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten von ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung.

v_5	q_5 (^{35}ClCNO)	$q_{5(\mathrm{rel})}$	q_5 (^{37}ClCNO)	$q_{5(\mathrm{rel})}$
1	10.478 75 (18) MHz	1.000	10.029 86 (20) MHz	1.000
3	5.696 516 (88) MHz	0.544	5.451 47 (11) MHz	0.544
5	4.612 416 (62) MHz	0.440	4.412 330 (66) MHz	0.440
7	4.168 190 (54) MHz	0.398	3.989 156 (54) MHz	0.398

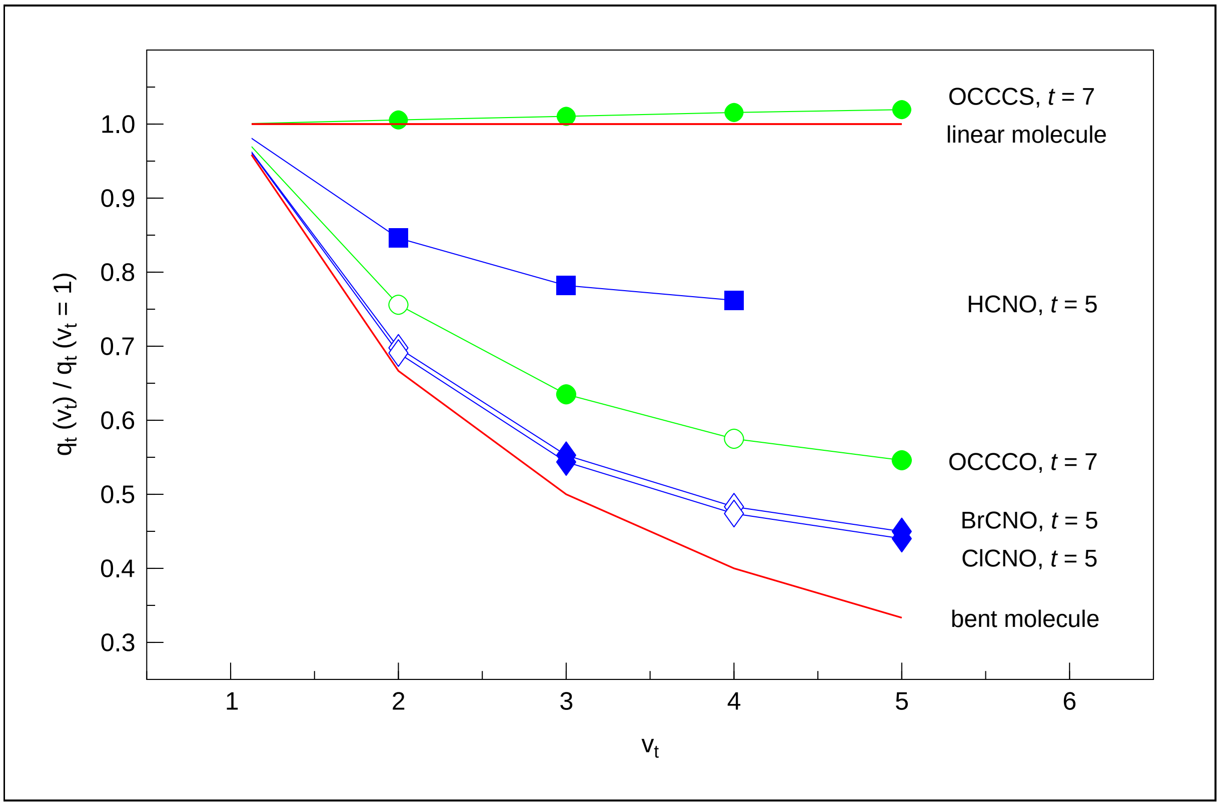


Abbildung 7.9 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle in angeregten Zuständen ihrer anharmonischen Knickschwingung II. Eingetragen sind wieder l-Typ-Verdopplungskonstanten *relativ* zur l-Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand, und wie gehabt stehen die offenen Symbole für durch Interpolation abgeschätzte Werte.

Mit den in Tabelle 7.4 und 7.6 aufgeführten spektroskopischen Rotationskonstanten lassen sich nun wieder l-Typ-Verdopplungskonstanten für den ersten, dritten und fünften sowie zusätzlich auch für den siebten angeregten Zustand der ClCN-Knickschwingung ν_5 von ClCNO berechnen; die für beide Isotopomere resultierenden Konstanten sind in Tabelle 7.8 zusammengefaßt. Die absoluten l-Typ-Verdopplungskonstanten q_5 unterscheiden sich für die Isotopomere ^{35}ClCNO und ^{37}ClCNO zwar etwas stärker als für die beiden Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO, die relativen l-Typ-Verdopplungskonstanten $q_{5(\mathrm{rel})}$ sind hingegen wieder bis auf drei signifikante Stellen identisch.

Wie bereits bei der qualitativen Interpretation des a-Typ-Rotationsspektrums angedeutet, ist die Vibrationsabhängigkeit der l-Typ-Verdoppplungskonstante für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO sehr ähnlich wie für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO, und tatsächlich findet man quantitativ eine noch etwas deutlichere Abnahme der l-Typ-Verdopplungskonstante mit zunehmender Vibrationsanregung. Zur Illustration sie hier auf Abbildung 7.9 verwiesen, die als Weiterführung von Abbildung 6.13 zu verstehen ist. Abschließend bleibt also festzuhalten, daß sich offenbar eine nur wenig höhere Barriere zur Linearität und eine kleinere reduzierte Masse für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO weitgehend kompensieren und mithin ein sehr ähnliches Termschema und eine sehr ähnliche Satellitenstruktur resultieren wie für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO.

7.5.2 Analyse nach dem konventionellen Ansatz

Entsprechend den a-Typ-Rotationsübergängen von BrCNO können auch die a-Typ-Rotationsübergänge von ClCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der extrem anharmonischen ClCN-Knickschwingung weder mit dem konventionellen Modell eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls noch mit dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls analysiert werden. Bei näherem Hinsehen sind auch beim ClCNO die spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} gerade in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e}$ und $(2\nu_5^2)^{2f}$ sehr ähnlich, liegen wieder vergleichsweise schwache, hybridartige Resonanzen vor, die weder als l-Typ-Resonanz in einem linearen Molekül noch als k_a-Typ-Resonanz in einem gewinkelten, einem fast prolaten Molekül beschrieben werden können. Von daher wurde auch nicht mehr versucht, effektive Konstanten mit dem im letzten Kapitel vorgestellten Programm qlinc97 anzupassen.

7.6 Literaturverzeichnis

[1] N. P. C. WESTWOOD, *persönliche Mitteilung* (1997).

[2] G. MAIER UND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).

[3] J. H. TELES, **Matrixspektoskopische Untersuchungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1988).

[4] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chloronitrile Oxide, ClCNO, and Its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939-4947 (1998).

[5] E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, K. DYMOWSKI ET E. SCHMIDT, **Une nouvelle méthode de préparation de la dichloroformoxime**, *Bull. Soc. Chim. France* **5**, 597–598 (1948).

[6] K. YAMADA, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Vibration-Rotation Interaction in HCNO Caused by Accidental Resonances and Enhanced by the Quasilinearity of the Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 449–470 (1975).

[7] A. GUARNIERI AND M. ANDOLFATTO, **Microwave and Millimeterwave Spectrum of Chlorofluoroacetylene(Cl–C≡C–F)**, *Z. Naturforsch.* **36a**, 899–901 (1981).

[8] M. ANDOLFATTO, B. KLEIBÖMER, AND A. GUARNIERI, **Microwave and Millimeterwave Spectrum of Bromofluoroacetylene(Br–C≡C–F)**, *Z. Naturforsch.* **37a**, 1449–1453 (1982).