Infrarotspektrum, Elektronen-Absorptionsspektrum und HMO-Rechnung 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan $C_3O_2S_3$

A. MÜLLER, B. KREBS * und R. AHLRICHS **

Anorganisch-Chemisches Institut und Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 21 b, 389—393 [1966] ; eingegangen am 4. Februar 1966)

The infrared and electron absorption spectra of 4.5-dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolane are reported and discussed. Using the HMO method, π electron densities, π bond orders, the transition energy $E_N \rightarrow \nu_1$ and the total π electron energy are calculated.

Kürzlich berichteten KREBS und GATTOW¹ über die Darstellung 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan $C_3O_2S_3$ aus Trithiokohlensäure und Oxalylchlorid. In der vorliegenden Arbeit sollen weitere Eigenschaften, insbesondere die Bindungsverhältnisse dieser interessanten, in weinroten Nadeln kristallisierenden Verbindung untersucht werden.

Der Bindungszustand des $C_3O_2S_3$ -Moleküls kann in der Sprache der Methode der Valenzstrukturen durch folgende, am wahren Zustand wahrscheinlich mit größtem Gewicht beteiligten Grenzstrukturen wiedergegeben werden:

Da sich aus dem Schwingungsspektrum der Verbindung Aussagen über die Bindungsverhältnisse gewinnen lassen, haben wir das IR-Spektrum näher

Bandenlagen [cm^{-1}]	Zuordnung
1722 (st)	$\nu(CO)$
1520 ? (s)	
1106 (st)	$\nu(C=S)$
1000 (m)	
955 (m)	
(925) (Sch) ? ^a	
(845) (s) ? ^a	
520 (m)	{ hauptsächlich in der $CS_I(S_{II})_2$ -Gruppe lokalisiert
463 (m)	

Tab. 1. Absorptionsmaxima im IR-Spektrum von $C_3O_2S_3$ (in Nujol) im Bereich zwischen 4000 und 420 cm^{-1} . ^a Möglichkeit der Überlagerung schwacher Banden mit Banden vom Nujol.

untersucht. Die ermittelten Absorptionsbanden gehen aus Abb. 1 und Tab. 1 hervor.

Die Bande mit starker Intensität bei 1722 cm^{-1} ist der $\nu(CO)$ -Schwingung zuzuordnen. Bei Kopplung der beiden Carbonylschwingungen sind eigentlich zwei Absorptionsbanden zu erwarten, nämlich die einer Intakt- und die einer Gegentaktschwingung. Abgesehen von der Andeutung einer Schulter sind

Abb. 1. IR-Spektrum von $C_3O_2S_3$ (in Nujol; X: Nujolbanden).

* Zur Zeit: Brookhaven National Laboratory, Upton, L. I., N. Y., USA.

** Lehrstuhl für Theoretische Chemie.

¹ B. KREBS u. G. GATTOW, Angew. Chem. 75, 978 [1963] ; Angew. Chem. Intern. Ed. 2, 618 [1963].

jedoch Anzeichen für die Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -Bande im IR-Spektrum nicht zu finden. Die (z. B. im Vergleich zum Cyclopentanon) relativ niedrige Frequenz der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung ist durch das relativ größere Gewicht zu erklären, mit dem die Grenzstrukturen mit „aufgerichteten π -Bindungen“ am

Bindungszustand der CO-Gruppierungen beteiligt sind. Ein Anteil der Strukturen (II) und (III) (vgl. oben) am wahren Bindungszustand des Moleküls unter Einbeziehung der CO-Gruppen in das gesamte π -Bindungssystem mußte zu einer Erniedrigung der Frequenz von $\nu(\text{CO})$ durch Erniedrigung der CO-Valenzkraftkonstanten bzw. des entsprechenden Bindungsgrades führen. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Kraftkonstanten der hier betrachteten Bindungen nicht allein durch verschiedene π -Bindungsgrade, sondern ebenfalls durch Änderungen in den Hybridisierungs-Verhältnissen der σ -Bindungen beeinflusst werden. Dieser Effekt ist besonders bei kleinen Ringen wesentlich, wie der Vergleich der Frequenzen von $\nu(\text{CO})$ folgender Ketone zeigt: Cyclobutanon (fl.) 1782 cm^{-1} ², Cyclopentanon (fl.) 1742 cm^{-1} ^{3,4}, Cyclohexanon (fl.) 1714 cm^{-1} ³.

Eine grobe Abschätzung nach SIEBERT⁵ unter Zugrundelegung des Zweimassenmodelles zur Berechnung von f_{CO} und ohne Berücksichtigung der σ -Hybridisierung ergibt für den CO-Bindungsgrad im $\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$ einen Wert von

$$N_{\text{CO}} = 1,9.$$

Die starke Bande bei 1106 cm^{-1} kann mit großer Wahrscheinlichkeit einer Schwingung zugeordnet werden, die hauptsächlich in der Thiocarbonylbindung lokalisiert ist. Die Frequenz der $\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingung liegt bei ähnlichen bisher spektroskopisch untersuchten Verbindung im Bereich etwa zwischen 1200 und 1050 cm^{-1} ; die Absorptionsbande ist im allgemeinen sehr intensiv (vgl. l. c.⁴). Die Möglichkeit, daß die schwächere Bande bei 1000 cm^{-1} dieser Schwingung zuzuordnen ist, kann wegen ihrer sehr viel geringeren Intensität praktisch ausgeschlossen werden.

Bei allen anderen Banden (einschließlich der Bande bei 1000 cm^{-1}) handelt es sich um die Absorptionen von Gerüstschwingungen des Fünferinges und um Deformationsschwingungen der CO- und CS-Gruppen, wobei, wie die Auswahlregeln für eine angenommene C_{2v} -Symmetrie (ebene Struktur) des Moleküls zeigen, bei der verwendeten Probenkonzentration nicht alle IR-aktiven Schwingungen beobachtet worden sind. Die Lage der Banden bei 520 und 463 cm^{-1} verdient besondere Erwähnung. In allen bisher von uns spektroskopisch untersuchten Verbindungen mit einer Gruppierung

sind im Frequenzbereich zwischen 550 und 450 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden vorhanden, die im Trithiocarbonat-Ion CS_3^{2-} (D_{3h} -Symmetrie) der total-symmetrischen Valenzschwingung $\nu_1(\text{A}_1')$ und der nichtebenen CS_3 -Deformationsschwingung $\nu_2(\text{A}_2'')$ entsprechen (vgl. Tab. 2). Dies läßt vermuten, daß

	Bandenlagen [cm^{-1}]	Literatur
BaCS_3	510 (R), 516	6b 6c
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$	505, 490	6d
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	519, 494	6d
$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{C}_2\text{S}_7$	510, 483	6e
$(\text{NH}_4)_2\text{CS}_4$	519, 485	unveröffentlicht
$\text{SC}(\text{SH})_2$	485, 465	6f
$\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$	520, 463	diese Arbeit, 1

Tab. 2. IR-Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 550 und 450 cm^{-1} von Verbindungen mit einer $\text{CS}_1(\text{S}_{\text{II}})_2$ -Gruppierung.

bei der Einbeziehung der Gruppe (VI) in den hier vorliegenden fünfgliedrigen Ring die Banden bei 520 und 463 cm^{-1} Schwingungen zuzuordnen sind, die hauptsächlich in der $\text{CS}_1(\text{S}_{\text{II}})_2$ -Gruppierung lokalisiert sind. Hierbei entspricht sinngemäß eine der Banden einer Schwingung, die im wesentlichen eine symmetrische $\nu_s(\text{CS}_{\text{II}})$ -Schwingung darstellt, die andere entspricht einer nichtebenen Deformationsschwingung der Gruppe (VI). Über die relative Lage dieser beiden Schwingungen in verschiedenen Trithiocarbonaten vgl. l. c.^{6a}. Die geringe Kopplung

² K. FREI u. H. H. GÜNTARD, J. Mol. Spectroscopy **5**, 218 [1960].

³ E. J. HARTWELL, R. E. RICHARDS u. H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1436.

⁴ R. MECKE, R. MECKE u. A. LÜTTRINGHAUS, Chem. Ber. **90**, 975 [1957].

⁵ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 [1953].

⁶ a) A. MÜLLER u. B. KREBS, Spectrochim. Acta, im Druck; b) A. MÜLLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1442 [1965]; c) B. KREBS, G. GATTOW u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 278 [1965]; d) B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1664 [1965]; e) A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; f) G. GATTOW u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 143 [1963].

der Schwingungen der Gruppierung (VI) mit den anderen Schwingungen des Ringes ist auf die relativ große Masse des Schwefelatoms zurückzuführen.

In Abb. 2 ist das Elektronenspektrum von $C_3O_2S_3$ im sichtbaren und UV-Bereich wiedergegeben. Das Spektrum zeigt eine schwache Doppelbande bei 522 und 540 nm, eine weitere recht schwache Absorptionsbande bei 417 nm und eine sehr intensive Bande

Abb. 2. Sichtbares und UV-Spektrum von $C_3O_2S_3$ (in CCl_4 , 10^{-3} bis $10^{-6} m$. Lösungen).

bei 324 nm mit einer Schulter bei 290 nm. Die Banden bei 540, 522 und 417 nm weisen deutliche Verschiebungen der Absorptionsmaxima beim Wechsel des Lösungsmittels auf (vgl. Tab. 3). Stärker polare Lösungsmittel wie Methanol oder Äthanol konnten nicht verwandt werden, da hier leicht Zersetzung der Substanz eintritt.

Lösungsmittel	Absorptionsmaxima [nm]	
	Bande 1 + 2	Bande 3
n-Hexan, CCl_4	540, 522	417
Benzol	530 (nicht aufgelöst)	Schulter bei 415
Diäthyläther	516 (nicht aufgelöst)	411
Dioxan	510	Schulter bei 405

Tab. 3. Abhängigkeit der Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden des $C_3O_2S_3$ vom Lösungsmittel.

Die Doppelbande im längstwelligen Teil des Spektrums ist auf Grund ihrer Lage, ihrer Intensität und ihrem Verhalten gegenüber dem Lösungsmittel

(hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels) einem $n \rightarrow \pi^*$ ($^1U - ^1A$)-Übergang⁷ der Thiocarbonylgruppe zuzuordnen. Ein Vergleich mit $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen anderer Thiocarbonyl-Verbindungen⁸⁻¹¹ zeigt, daß die diesem Übergang entsprechende Bande im vorliegenden Fall in einem relativ langwelligen Bereich liegt. Eine Erklärung hierfür kann die teilweise Einbeziehung des bindenden p_π -Orbitals am S-Atom in das gesamte π -Bindungssystem der Molekel sein, wodurch eine Aufrichtung der CS-Bindung ermöglicht wird. Im Thiobenzophenon, das durch ein sehr ausgedehntes π -Bindungssystem gekennzeichnet ist, liegt z. B. der entsprechende Übergang bei 600 nm¹² (Messung in Äthanol). Die Aufspaltung der Bande im vorliegenden Fall des $C_3O_2S_3$ (540–522 nm) ist wahrscheinlich auf eine Schwingungsfineinstruktur zurückzuführen, die in polaren Lösungsmitteln verschwindet.

Die weitere schwache Bande bei 417 nm, die ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung mit einer Zunahme der Polarität des Lösungsmittels zeigt, soll versuchsweise einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe zugeordnet werden. Während für isolierte CO-Gruppen Wellenlängen von etwa 280 nm für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang beobachtet werden, kann durch Einbeziehung der Carbonylgruppe in ein System von konjugierten Doppelbindungen der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nach längeren Wellen verschoben werden. So zeigen z. B. konjugierte Dialdehyde und Diketone eine schwache Absorption bei 450 nm¹³. Eine theoretisch mögliche Aufspaltung der Bande wegen der Anwesenheit zweier CO-Gruppen läßt sich nicht beobachten, da der Energieunterschied der beiden resultierenden Zustände $^1\psi_n^3 \pm ^1\psi_n^3$ zu gering ist.

Auf Grund ihrer starken Intensität ist die weiterhin beobachtete Bande bei 324 nm (Schulter bei 290 nm) einem erlaubten Elektronenübergang zuzuordnen. Die relativ langwellige Lage der Bande im Vergleich zu $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen in Thiocarbonyl-Verbindungen (vgl. z. B. l. c.¹⁰) weist darauf hin, daß die Bande eventuell einem Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ ($N \rightarrow V_1$) von der letzten besetzten MO, die sich über das ganze Molekül erstreckt, zur ersten unbesetzten MO entspricht¹⁶; dabei gehen in die

⁷ J. W. SIDMAN, Chem. Reviews **58**, 689 [1958].

⁸ C. N. R. RAO, Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Butterworth, London 1961.

⁹ M. J. JANSSEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 454, 464, 1066 [1960].

¹⁰ J. FABIAN u. R. MAYER, Spectrochim. Acta **20**, 299 [1964].

¹¹ K. ROSENGREN, Acta chem. scand. **16**, 2284 [1962].

¹² P. BROCKLEHURST u. A. BURAWOY, Tetrahedron **10**, 118 [1960].

¹³ J. N. MURRELL, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London 1963.

π -MO's die π -Elektronen der beiden Carbonylverbindungen und der Thiocarbonylbindung, sowie die zwei p_{π} -AO's (p -Modell¹⁴) der beiden Ringschwefel-Atome ein.

Da von ZAHRADNIK und Mitarbb.¹⁴ und von MAYER und Mitarbb.^{15, 16} gezeigt worden ist, daß sich die Hückelsche MO-Methode¹⁷ auf heterocyclische Schwefelverbindungen anwenden läßt und auch $N \rightarrow V_1$ -Übergänge beschreiben kann, haben wir an unsere Untersuchungen über $C_3O_2S_3$ eine HMO-Rechnung angeschlossen^{17a}.

Für die Coulomb- (α), Resonanz- (β) und Überlappungsintegrale wurden die in der HMO-Methode verwandten Näherungen benutzt. Weiterhin wurden die für Heteroatome gewöhnlich verwendeten Coulomb- und Resonanzintegrale bzw. die üblicherweise als h_X und k_{CX} benutzten Werte übernommen¹⁵: $\alpha_{\mu} = \alpha + h_{\mu\beta}$ und $\beta_{\mu\nu} = k_{\mu\nu} \cdot \beta$; $= 0$: $h_O = 1,3$ und $k_{CO} = 1,4$; $= S$: $h_S = 0,5$ und $k_{CS} = 0,9$; $-S-$: $h_S = 1,0$ und $k_{CS} = 0,7$. Die Bestimmung der Eigenwerte E_i bzw. Hückel-Zahlen

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

und Eigenvektoren (π MO's) erfolgte durch Transformation der Energiematrix auf Diagonalgestalt nach dem Jakobi-Verfahren. Weiterhin wurde die Gesamt- π -Elektronenenergie:

$$E = \sum_i n_i x_i,$$

die π -Elektronendichte am μ -ten Atom:

$$q_{\mu} = \sum_i n_i c_{i\mu}^2,$$

die π -Bindungsordnung zwischen den Atomen μ und ν :

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\nu}$$

und die Energie des Überganges $N \rightarrow V_1$:

$$E_{N \rightarrow V_1} = (x_6 - x_5) \beta \text{ berechnet.}$$

In dem folgenden Moleküldiagramm sind die berechneten Größen q_{μ} und $p_{\mu\nu}$ zusammengefaßt (in Klammern Nettoladungen: $Q_{SI} = Q_O = 1 - q$; $Q_C = 1 - q$; $Q_{SII} = 2 - q$).

Die π -Ladungsdichten und π -Bindungsstärken haben plausible Werte. Die 8 Hückel-Zahlen x ergaben sich wie folgt: $x_1: 2,7357$; $x_2: 2,0561$; $x_3: 1,7513$; $x_4: 1,0496$; $x_5: 0,7512$; $x_6: -0,3512$; $x_7: -1,0869$; $x_8: -1,8057$.

Die untersten 5 HMO's werden mit den 10 π -Elektronen nach dem Pauli-Prinzip besetzt. Hiermit ergibt sich für den Übergang von der letzten besetzten MO zur ersten nichtbesetzten eine Übergangsenergie

$$E = (x_6 - x_5) \beta = 1,1024 \beta.$$

Die Transformationsmatrix, die die Energiematrix auf Diagonalgestalt transformiert und die als Spal-

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
φ_1	0,0587	0,0000	0,3982	0,0000	-0,7611	0,2829	-0,4247	0,0000
φ_2	0,2474	-0,2124	0,4366	-0,6559	0,3753	-0,1147	-0,3069	0,1568
φ_3	0,2474	0,2124	0,4366	0,6559	0,3753	-0,1147	-0,3069	-0,1568
φ_4	0,4559	-0,5934	-0,2639	0,2599	-0,2017	-0,4146	-0,0995	0,2833
φ_5	0,4559	0,5934	-0,2639	-0,2599	-0,2017	-0,4146	-0,0995	-0,2833
φ_6	0,4675	-0,3205	-0,0851	-0,0465	0,0791	0,4890	0,1697	-0,6286
φ_7	0,4675	0,3205	-0,0851	0,0465	0,0791	0,4890	0,1697	0,6286
φ_8	0,1459	0,0000	0,5536	0,0000	-0,2124	-0,2675	0,7453	0,0000

Tab. 4. MO's (Eigenvektoren) für $C_3O_2S_3$.

¹⁴ R. ZAHRADNIK, Electronic Structure of Heterocyclic Sulfur Compounds in: Advances in Heterocyclic Chemistry Vol. 5, S. 1, Academic Press, New York 1965.

¹⁵ J. FABIAN, A. MEHLHORN, A. BORMANN u. R. MAYER, Wissenschaft. Z. Techn. Univ. Dresden 14, 285 [1965].

¹⁶ Vgl. hierzu J. FABIAN, A. MEHLHORN u. R. MAYER, Z. Chem. 5, 22 [1965].

¹⁷ A. STREITWIESER, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York 1961.

^{17a} Die Rechnung wurde hauptsächlich durchgeführt, um später vergleichende Betrachtungen mit entsprechenden Werten bei ähnlichen Molekülen anstellen zu können.

ten die Eigenvektoren (hier HMO's) enthält, ist in Tab. 4 angegeben. Die Bedeutung der einzelnen φ_i (AO's), die in die verschiedenen HMO's zu den einzelnen Eigenwerten x_i eingehen, geht aus dem folgenden Diagramm hervor:

Als Gesamt- π -Elektronenenergie ergibt sich:

$$E_{\pi} = 16,6878 \beta.$$

Experimentelles

$C_3O_2S_3$ wurde nach der Vorschrift von KREBS und GATTOW¹ (vgl. auch l. c.¹⁸) dargestellt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Spektrographen im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} gemessen. Es wurden Nujol-Suspensionen und Lösungen in CCl_4 verwendet. Die Spektren der CCl_4 -Lösungen zeigten, abgesehen von einer nur äußerst schwach angedeuteten Aufspaltung der $\nu(CO)$ -Bande, keine zusätzlichen Banden gegenüber den Nujol-Spektren.

Die Elektronen-Absorptionsspektren wurden mit einem PMQ II Zeiss-Gerät aufgenommen.

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit einer IBM 7040-Anlage durchgeführt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSEK sehr für großzügige Unterstützung. R. A. dankt Herrn Prof. Dr. W. A. BINGEL für großzügige Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

¹⁸ B. KREBS, Dissertation, Göttingen 1965.

Mittlere Schwingungsamplituden des Trithiocarbonat- und Triselenocarbonations

G. NAGARAJAN und A. MÜLLER

Department of Chemistry, University of Maryland, College Park, Maryland, USA, und
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **21 b**, 393—396 [1966]; eingegangen am 9. Dezember 1965)

Mean-square amplitude quantities and mean amplitudes of vibration for CS_3^{2-} and CSe_3^{2-} at 298 °K and 500 °K are computed. The method of Cyvin utilizing symmetry coordinates has been employed. A brief discussion of the results is given.

In letzter Zeit ist verschiedentlich über IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an kristallinen Trithiocarbonaten¹⁻⁵ und Triselenocarbonaten⁶ in der Literatur berichtet worden. Für das CS_3^{2-} -Ion sind außerdem Kraftkonstanten-Berechnungen (G.V.F.F.^{7,8} und U.B.F.F.⁹) durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit werden mittlere Schwingungsamplituden für beide Ionen berechnet.

Die Reduktion der reduzierbaren Darstellung in der Basis kartesischer Verrückungsvektoren von ebenen

XY_3 -Molekülen bzw. Ionen mit D_{3h} -Symmetrie ergibt (für die 6 eigentlichen Normalschwingungen)

$$\Gamma_{Schw} = A_1'(R) + A_2''(IR) + 2E'(R; IR). \quad (1)$$

$\nu_1(A_1')$ entspricht einer totalsymmetrischen XY-Valenzschwingung, $\nu_2(A_2'')$ einer nichtebenen Deformations-Schwingung, $\nu_3(E')$ einer asymmetrischen XY-Valenzschwingung und $\nu_4(E')$ einer ebenen asymmetrischen YXY-Deformations-Schwingung. Eine schematische Darstellung der Normalschwingungen ist verschiedentlich angegeben worden¹⁰⁻¹².

¹ B. KREBS, G. GATTOW u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 279 [1965].

² H. SEIDEL, Naturwissenschaften **52**, 257 [1965].

³ B. KREBS, A. MÜLLER u. G. GATTOW, Z. Naturforschg. **20 b**, 1017 [1965].

⁴ B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1664 [1965].

⁵ A. MÜLLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1242 [1965].

⁶ H. SEIDEL, Naturwissenschaften **52**, 539 [1965].

⁷ B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1124 [1965].

⁸ A. FADINI, A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1241 [1965].

⁹ A. MÜLLER u. B. KREBS, Spectrochim. Acta [London], im Druck.

¹⁰ S. S. SILVER u. W. H. SHAFFER, J. chem. Physics **9**, 599 [1941].

¹¹ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Company, New York 1962.

¹² T. Y. WU, Vibration Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, National University of Peking, Kun-Ming China, 1939.