

Isotop (Hg)	ν (MHz)	F	Isotop (Hg)	ν (MHz)	F
Hg ¹⁹⁸	9483,6	3/2 → 5/2	Hg ²⁰⁰	9458,6	7/2 → 9/2
Hg ¹⁹⁸	9473,4	5/2 → 7/2	Hg ²⁰²	9441,2	3/2 → 5/2
Hg ¹⁹⁸	9479,9	7/2 → 9/2	Hg ²⁰²	9437,7	5/2 → 7/2
Hg ¹⁹⁹	9473,0	3/2 → 5/2	Hg ²⁰²	9460,0	7/2 → 9/2
Hg ¹⁹⁹	9462,7	5/2 → 7/2	Hg ²⁰⁴	9420,9	3/2 → 5/2
Hg ¹⁹⁹	9469,2	7/2 → 9/2	Hg ²⁰⁴	9410,6	5/2 → 7/2
Hg ²⁰⁰	9462,3	3/2 → 5/2	Hg ²⁰⁴	9417,1	7/2 → 9/2
Hg ²⁰⁰	9452,2	5/2 → 7/2			

Tab. 1.

Molekül	Rotationskonstante (MHz) (berechnet)	Rotationskonstante (MHz) (gemessen)
C ¹² H ₃ Hg ¹⁹⁸ J ¹²⁷	790,846	791,37 ± 0,010
C ¹² H ₃ Hg ¹⁹⁹ J ¹²⁷	789,957	790,48 ± 0,025
C ¹² H ₃ Hg ²⁰⁰ J ¹²⁷	789,075	789,60 ± 0,015
C ¹² H ₃ Hg ²⁰² J ¹²⁷	787,333	788,86 ± 0,020
C ¹² H ₃ Hg ²⁰⁴ J ¹²⁷	785,618	787,14 ± 0,015

Tab. 2.

tung eines Rotationsüberganges die Kernquadrupolkopplungskonstante $e q Q$ durch ein Näherungsverfahren bestimmt. Man erhält somit für $e q Q$ des J¹²⁷ im CH₃HgJ:

$$e q Q = -(1674,0 \pm 0,5) \text{ MHz.}$$

Für die Berechnung der Bindungslängen zwischen den Atomen C—Hg—J geht man von den gemessenen Rotationskonstanten aus. Die Werte für die Abstände d_{CHg} und d_{HgJ} wurden dann durch ein Näherungsverfahren bestimmt.

Mikrowellenspektrum, Struktur und Dipolmoment von Fluortrichlorsilan

R. HOLM, M. MITZLAFF und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 22 a, 1287—1289 [1967]; eingegangen am 26. Juni 1967)

The microwave spectrum of SiFCl₃ has been investigated in the region from 8 to 40 Gc and from the rotational constants the following structural parameters were obtained using an approximation method: $d_{\text{SiF}} = 1.520 \text{ \AA}$, $d_{\text{SiCl}} = 2.019 \text{ \AA}$, $\angle \text{FSiCl} = 109.55^\circ$. From the STARK effect pattern of the transition $J = 5 \rightarrow 6$ the dipole moment $\mu = 0.49 \text{ D}$ has been determined.

An einer Reihe von Si-Halogenverbindungen konnten Gesetzmäßigkeiten der Länge der Si-Halogenbindung aufgezeigt werden¹, aber über SiFCl₃ liegen, so-

¹ J. SHERIDAN u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **19**, 965 [1951].

² M. MITZLAFF, R. HOLM u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **22 a**, Heft 9 [1967], im Druck.

Eine Kontrolle der Abstände C—H mit den berechneten Werten für d_{CHg} und d_{HgJ} ergab, daß sich an diesen Werten gegenüber den von GORDY und SHERIDAN bestimmten nichts ändert. Auf eine Wiedergabe dieser Werte kann deshalb hier verzichtet werden. Tab. 3 gibt die hier neu errechneten Werte an.

d_{CHg} (Å)	d_{HgJ} (Å)	$\angle \text{HCH}$	$\angle \text{CHgJ}$
$2,087 \pm 0,01$	$2,528 \pm 0,005$	$110^\circ 42'$	180°

Tab. 3.

Mit Hilfe von STARK-Effekt-Untersuchungen an einer Linie des Rotationsüberganges für $J = 17 \rightarrow 18$ für $K = 0$ und $F = 29/2 \rightarrow 31/2$ wurde das Dipolmoment von CH₃HgJ berechnet. Es ergab sich ein Wert von

$$\mu = (1,30 \pm 0,05) \text{ Debye.}$$

3. Diskussion

Die für die Rotationskonstanten und Bindungsabstände von GORDY und SHERIDAN gefundenen Werte für CH₃HgCl und CH₃HgBr stimmen mit den hier gezeigten Werten für CH₃HgJ in entsprechender Analogie befriedigend überein. Damit wird festgestellt, daß die geometrische Struktur der Bindungen der homologen Reihe der Methylquecksilberhalogenide gleich bleibt. Nach der Theorie von TOWNES und DAILEY wird in einer späteren Arbeit eine Angabe über den Ionencharakter der Hg—J-Bindung gemacht werden. Dazu werden die hier ermittelten Werte benutzt werden.

Den Mitarbeitern unserer Mikrowellengruppe danken wir für ihre Hilfsbereitschaft. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir zu besonderem Dank für die großzügige Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln verpflichtet.

weit uns bekannt ist, noch keine Daten vor. Im Rahmen unserer Strukturuntersuchungen an Si-Halogenverbindungen haben wir deshalb das Mikrowellenspektrum von SiFCl₃ vermessen.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem STARK-Mikrowellenspektrographen mit 20 kHz Rechteckmodulation bei -75°C im Bereich von 8 bis 40 GHz durchgeführt. Die Absorptionslinien waren weniger intensiv als bei SiHCl₃², doch konnte bei Übergängen mit $J > 8$ bei Drucken unter $5 \cdot 10^{-2}$ Torr gearbeitet werden. Wie bei SiHCl₃ wurden intensive Schwingungssatelliten beobachtet, die hauptsächlich auf die leicht anregbaren Si—Cl-Deformationsschwingungen zurückzuführen sind.

Die Substanz SiFCl₃ wurde nach dem Verfahren von SCHMEISSER und JENKNER^{3,4} dargestellt: In mehreren

³ M. SCHMEISSER u. H. JENKNER, D.B.P. 901 412 und 912 330 [1953].

⁴ K. HENSEN, Dissertation Technische Hochschule Aachen 1962.



Ansätzen wurden in einem 1 l-Kolben 300 g getrocknetes Na_2SiF_6 und 300 g wasserfreies, feingepulvertes AlCl_3 gut durchmischt, im Ölbad sehr vorsichtig bis auf 250°C erwärmt und die entstehenden flüchtigen Bestandteile in einer auf -60°C gekühlten Falle aufgefangen. Aus dem kondensierten Gemisch von SiCl_4 , SiFCl_3 und SiF_2Cl_2 konnte durch mehrfache fraktionierte Destillation das SiFCl_3 (Siedebereich 12 bis 13°C) ziemlich rein erhalten werden. Die Reinheit wurde mit dem Massenspektrometer überprüft.

Spektrum

Die Absorptionslinien der symmetrischen Spezies finden sich in Tab. 1, die der asymmetrischen Spezies in Tab. 2.

Die Werte ν_{ber} sind mit folgenden Rotationskonstanten berechnet:

	A	B	C
$\text{SiFCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	1869,415	1822,070	1320,285 MHz
$\text{SiFCl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	1842,987	1796,489	1306,133 MHz

Die angegebenen Frequenzen sind maximal 0,07 MHz ungenau.

Molekül	$J \rightarrow J'$	ν in MHz	B in MHz
$\text{Si}^{28}\text{FCl}_3^{35}$	$5 \rightarrow 6$	22 462,827 } 22 462,436 }	1871,886
	$7 \rightarrow 8$	29 949,780	1871,861
	$8 \rightarrow 9$	33 693,342	1871,852
	$9 \rightarrow 10$	37 436,746	1871,837
$\text{Si}^{28}\text{FCl}_3^{37}$	$8 \rightarrow 9$	32 289,672	1793,871
	$9 \rightarrow 10$	35 877,228	1793,861
	$10 \rightarrow 11$	39 464,720	1793,851

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der symmetrischen Spezies.

Molekül	Übergang	ν_{gem} in MHz	ν_{ber} in MHz
$\text{SiFCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$8_{72} \rightarrow 9_{82}$	33 279,54	33 279,45
	$8_{54} \rightarrow 9_{64}$	33 194,10	33 194,18
	$8_{53} \rightarrow 9_{63}$	33 140,94	33 141,04
	$8_{63} \rightarrow 9_{73}$	33 196,45	33 196,47
	$8_{36} \rightarrow 9_{46}$	33 207,44	33 207,44
	$8_{26} \rightarrow 9_{36}$		
	$8_{44} \rightarrow 9_{54}$		
	$8_{35} \rightarrow 9_{45}$	33 202,25	33 202,37 33 202,26
	$8_{45} \rightarrow 9_{55}$		
	$8_{17} \rightarrow 9_{27}$	33 210,24	33 210,46
	$8_{27} \rightarrow 9_{37}$		
$\text{SiFCl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	$8_{54} \rightarrow 9_{64}$	32 726,63	32 726,50
	$8_{53} \rightarrow 9_{63}$	32 673,69	32 673,95
	$8_{63} \rightarrow 9_{73}$	32 728,80	32 728,85
	$8_{36} \rightarrow 9_{46}$	32 740,98	32 739,57 32 739,56
	$8_{26} \rightarrow 9_{36}$		
	$8_{44} \rightarrow 9_{54}$	32 724,08	32 722,88
	$8_{35} \rightarrow 9_{45}$	32 734,71	32 734,46 32 734,56
	$8_{45} \rightarrow 9_{55}$		

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der unsymmetrischen Spezies.

Bei Vernachlässigung einer Verschiebung des Linienmaximums durch Quadrupoleffekte erhält man das Spektrum der symmetrischen Spezies für $J > 6$ mit folgenden Rotations- und Zentrifugalaufweitungskonstanten:

	B_0	D_J
$\text{Si}^{28}\text{FCl}_3^{35}$	1871,916 MHz	0,40 kHz
$\text{Si}^{28}\text{FCl}_3^{37}$	1793,911 MHz	0,25 kHz

Die tieferen Übergänge zeigen im Gegensatz zu dem Spektrum von SiHCl_3 Aufspaltungen, von denen noch nicht sicher geklärt ist, ob sie allein auf Quadrupoleffekte zurückzuführen sind.

Aus dem STARK-Effektmuster des $J=5 \rightarrow 6$ -Überganges konnte das Dipolmoment zu

$$\mu = (0,49 \pm 0,01) \text{ D}$$

bestimmt werden. Wie aus den Verschiebungen der Satelliten in Tab. 3 ersichtlich, ist der STARK-Effekt wie erwartet linear.

E in V/cm	Satellit Nr.	$\Delta\nu$ in MHz	μ in D
1087,0	2	5,359	0,484
	3	8,188	0,493
1195,7	2	5,819	0,478
	3	8,878	0,496
	4	12,098	0,496
1304,3	1	3,312	0,499
	2	6,739	0,507
	3	9,637	0,483
	4	13,271	0,499

Tab. 3. STARK-Effektmessungen am Übergang $J=5 \rightarrow 6$ von SiFCl_3^{35} .

Struktur

Eine vollständige Bestimmung der r_s -Struktur nach der Methode von KRAITCHMAN ist bei SiFCl_3 nicht möglich, da F^{19} nicht durch ein Isotop ersetzbar und das Si-Atom nur etwa $0,27 \text{ \AA}$ vom Schwerpunkt entfernt ist. Zudem überdecken die STARK-Satelliten der Linie von $\text{Si}^{28}\text{FCl}_3^{35}$ die im natürlichen Isotopengemisch schwachen Linien von $\text{Si}^{29/30}\text{FCl}_3^{35}$.

Als beste Anpassung an die Rotationskonstanten des $J=8 \rightarrow 9$ -Überganges ergaben sich folgende Strukturparameter:

$$\begin{aligned} d_{\text{SiF}} &= (1,520 \pm 0,002) \text{ \AA}, \\ d_{\text{SiCl}} &= (2,019 \pm 0,002) \text{ \AA}, \\ \angle \text{FSiCl} &= (109,55 \pm 0,25)^\circ, \\ \angle \text{ClSiCl} &= (109,36 \pm 0,25)^\circ. \end{aligned}$$

Von C-F- und C-Cl-Bindungen ist bekannt, daß der Bindungsabstand um so kürzer wird, je mehr Halogenatome am Kohlenstoff gebunden sind. So ist $d_{\text{CF}} = 1,385 \text{ \AA}$ in CH_3F und $d_{\text{CF}} = 1,330 \text{ \AA}$ in CHF_3 .

⁵ O. R. GILLIAM, H. D. EDWARDS u. W. GORDY, Phys. Rev. **75**, 1014 [1949].

Bei Si-Halogenverbindungen ist eine Verkürzung ebenfalls zu beobachten, wenn sie auch meist nicht so stark ausgeprägt ist. In SiH_3F ist $d_{\text{SiF}} = 1,593 \text{ \AA}$ ⁶, in SiHF_3 ist $d_{\text{SiF}} = 1,561 \text{ \AA}$ ¹. Es sind daher für SiFCl_3 $d_{\text{SiF}} \leq 1,56 \text{ \AA}$ und $d_{\text{SiCl}} \leq 2,02 \text{ \AA}$, wie er bei der r_0 -Struktur von SiHCl_3 gefunden wurde, zu erwarten.

Auffallend ist ein Vergleich unserer Werte mit den Daten von SiF_3Cl ¹, die von SHERIDAN und GORDY ermittelt wurden: Unser Si—F-Abstand ist deutlich kürzer

als die oben angegebenen, während der Si—Cl-Abstand nur wenig unter dem von SiHCl_3 liegt; SHERIDAN und GORDY fanden den außerordentlich niedrigen Si—Cl-Abstand von $1,989 \text{ \AA}$, während $d_{\text{SiF}} = 1,560 \text{ \AA}$ fast dem Wert von SiHF_3 entspricht.

Wir danken Herrn Dr. K. HENSEN für seine Unterstützung bei der Darstellung des SiFCl_3 und Herrn Dr. K. H. LEBERT für die Aufnahme der Massenspektren. — Die Rechnungen wurden z. Tl. im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, ausgeführt. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

⁶ A. H. SHARBOUGH, V. G. THOMAS u. B. S. PRITCHARD, Phys. Rev. 78, 64 L [1950].

Zur Phosphoreszenz der Monosubstitutionsprodukte des Naphthalins

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung A.G.,
Castrop-Rauxel

(Z. Naturforschg. 22 a, 1289—1290 [1967]; eingegangen am 29. Juni 1967)

PAVLOPOULOS und EL-SAYED¹ haben gezeigt, daß die relativ komplizierte Struktur des Phosphoreszenzspektrums von 2-Chlornaphthalin durch Überlagerung von zwei Subspektren zustande kommt, die ihre Intensität aus zwei verschiedenen Spin-Bahn-Kopplungsmechanismen beziehen. Der Anregungsmechanismus (Spin-Bahn-Kopplungsschema) von „Subspektrum I“ entspricht dem im unsubstituierten Naphthalin. Am Mechanismus von „Subspektrum II“ ist der Substituent (Chlor) in bisher nicht völlig geklärter Weise direkt beteiligt. Dieser Mechanismus wird im folgenden „Mechanismus II“ genannt.

Wir beobachteten, daß das Phosphoreszenzspektrum von 2-Naphthol (in EPA = Alkohol—Isopentan—Äther 2 : 5 : 5 Vol.-Teile, bei 77 °K, siehe Kurve c in Abb. 1) nicht nur in der Lage des 0,0-Übergangs, sondern auch in der Schwingungsstruktur und Intensitätsverteilung der Banden sehr weitgehend dem Spektrum von 2-Chlornaphthalin (Kurve b in Abb. 1) entspricht. Daß man auch das 2-Naphthol-Spektrum als Überlagerung von zwei Subspektren interpretieren kann, ergibt sich aus folgender Beobachtung: Bei Anwesenheit von Methyljodid im Lösungsmittel wird das 2-Naphthol-Spektrum charakteristisch geändert und entspricht nun einem reinen Naphthalin-Spektrum (Kurve d in Abb. 1, Naphthalin: Kurve a). Das erklärt sich aus einer selektiven Verstärkung von Subspektrum I (Naphthalin-Typ) gegenüber Subspektrum II durch den äußeren Schweratom-Effekt des Methyljodids. EISENTHAL² hat den gleichen Effekt am 2-Chlor-naphthalin gefunden.

Mechanismus II wird beim 2-Chlor-naphthalin als innere Schweratom-Störung (Chlor) interpretiert¹. Diese

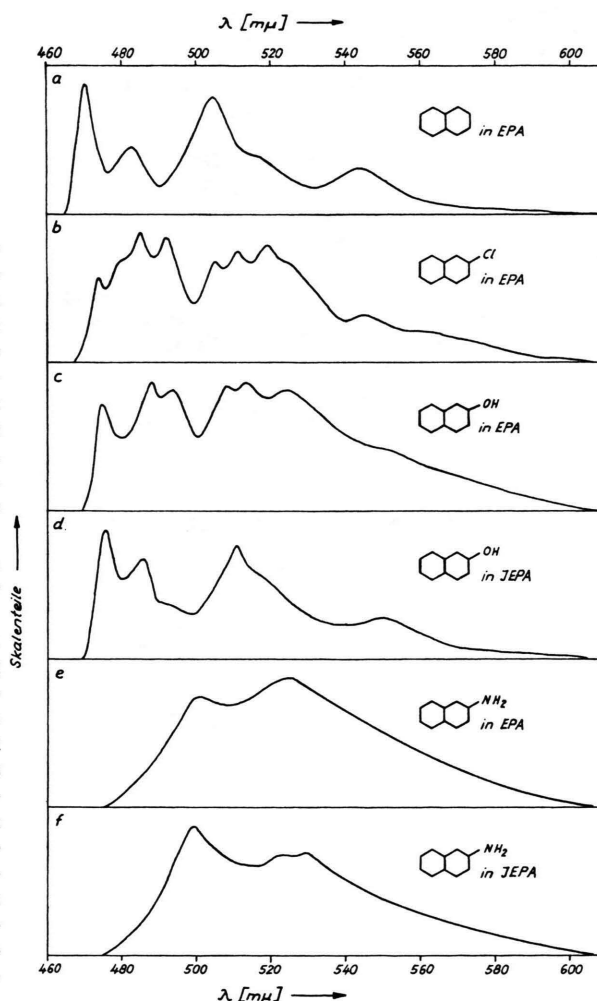


Abb. 1. Phosphoreszenzspektren von verschiedenen Verbindungen (Erläuterungen siehe Text).

¹ T. PAVLOPOULOS u. M. A. EL-SAYED, J. Chem. Phys. 41, 1082 [1964].

² K. B. EISENTHAL, J. Chem. Phys. 45, 1850 [1966].