

Mikrowellenspektrum, Rotationskonstanten, Zentrifugalverzerrungskonstanten und Kernquadrupolkopplungskonstanten des $\text{CD}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$

Über Bindungseigenschaften in Silicium-Halogeniden: 1. Mitteilung

WERNER ZEIL, RICHARD GEGENHEIMER, SASKIA PFERRER und MARWAN DAKKOURI

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm *

(Z. Naturforsch. 27 a, 1150–1159 [1972]; eingegangen am 8. März 1972)

Microwave Spectrum, Rotational Constants, Centrifugal Distortion Constants and Nuclear Quadrupole Coupling Constants of $\text{CD}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$

The microwave spectra of the following isotopic species of methylchloro-silane $\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CD}_3^{29}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CD}_3^{30}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$ have been measured and analyzed. The rotational constants, centrifugal distortion constants and nuclear quadrupole coupling constants have been determined. The Si–Cl-distance is 2.049 Å respectively 2.052 Å as calculated by the r_s method. The corresponding angles between the siliconchlorine-bond and the inertia-axis a are $\Theta = 26^\circ 53'$ respectively $26^\circ 49'$.

Einleitung und Problemstellung

Für Silicium-Halogen-Bindungen wird seit langem aufgrund von Unstetigkeiten der physikalischen Eigenschaften homologer Verbindungen der vierten Hauptgruppe ein $\text{pd-}\pi$ -Bindungsanteil angenommen. Die genannten Unstetigkeiten treten auf bei den Kernquadrupolkopplungskonstanten ¹ (siehe Tab. 1 u. 2) bei den elektrostatischen Verschiebungen der Kernquadrupolresonanzfrequenzen ² (Tab. 1) und bei den Dipolmomenten ¹ (Tab. 2). Weiterhin beobachtet man Abweichungen bei den Silicium-Halogen-

Tab. 1.

	eQq [MHz] ^a	$\Delta\nu_{eQq}$ theor.	[HzkV ⁻¹ cm] gemessen
CCl_4	– 40,6	95	~ 55
SiCl_4	– 20,9	130	23
GeCl_4	– 25,7		
SnCl_4	– 24,2	200	128
PbCl_4	– 22,7		

^a Bei Multipletts ist ein Mittelwert angegeben.

Tab. 2.

	μ [Debye]	eQq [MHz]	$d_{\text{X-Cl}}$ [Å] gem. ber.
$\text{H}_3\text{C-Cl}$	1,869	– 75,13	1,781 1,76
$\text{H}_3\text{Si-Cl}$	1,303	– 40,0	2,048 2,16
$\text{H}_3\text{Ge-Cl}$	2,124	– 46,0	2,148 2,21

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. ZEIL, Abt. Physikal. Chemie, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik, Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

Abständen, wenn man versucht, diese aus der Summe der kovalenten Radien unter Benutzung der Paulingschen Werte oder auch nach der Beziehung von Shomaker und Stevenson bzw. Gordy zu berechnen (Tab. 2).

Die Frage der $\text{pd-}\pi$ -Bindung in Verbindungen vom Typ der Silicium-Halogenide wurde unter anderem ausführlich diskutiert anlässlich des Symposiums „Valence and Reactivity“ (Oxford, 9. – 11. 1. 1968) der Chemical Society London ³. Bereits 1952 wurde aus den Abstandsdaten und den Kernquadrupolkopplungskonstanten des Methylchlorsilans von MAYS and DAILEY ⁴ in Anlehnung an Pauling ein Valenzstrukturschema entworfen, das in Tab. 3 wiedergegeben wird und das sich bis heute in der Literatur gehalten hat ⁵.

Tab. 3.

X =	C	Si	Ge
$\text{H}_3\text{X-Cl}$	82%	34%	44%
$\text{H}_3\text{X}^+=\text{Cl}^+$	0%	29%	15%
$\text{H}_3\text{X}^+\text{Cl}^-$	18%	37%	43%

Bei diesem Valenzstrukturschema ist der hohe Anteil von etwa 29% $\text{pd-}\pi$ -Doppelbindung in der Si–Cl-Bindung bemerkenswert, wobei allerdings als Basis der Berechnung eine heute in keiner Weise mehr befriedigende Beziehung von PAULING ⁶ gedient hat. Andererseits haben in den letzten Jahren JAFFÉ und Mitarbeiter ⁷ sowie KAPLANSKY und WHITEHEAD ⁸ mit Hilfe der BEEM-Methode gezeigt, daß durch die Annahme eines hohen s-Anteiles des



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

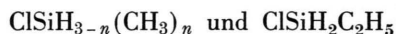
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

vom Cl-Atom ausgehenden Atomorbitals in der Si-Cl-Bindung zumindest die Kernquadrupolkopplungskonstante ohne pd- π -Bindungsanteil befriedigend beschrieben werden kann.

Um zur Frage des pd- π -Bindungsanteiles in der Si-Cl-Bindung weitere experimentelle Befunde beizusteuern, haben wir mikrowellenspektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen des Types



begonnen. Desgleichen haben wir die Kernquadrupolresonanzspektren dieser Verbindungen neu bzw. erstmalig vermessen⁹. Die mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen zur Struktur der Verbindungen wurden teilweise ergänzt durch Elektronenbeugungsaufnahmen¹⁰. Ziel unserer Arbeiten war die genaue Festlegung des Feldgradienten am Cl-Kern. Insbesondere interessierte dabei die Symmetrie des Feldgradiententensors oder – besser gesagt – der Asymmetrieparameter η , der gegeben ist durch die Beziehung $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy})/\chi_{zz}$, wobei die Nebenbedingung $\chi_{zz} - \chi_{xx} - \chi_{yy} = 0$ gilt. Dabei bedeuten χ_{gg} ($g = x, y, z$) die Diagonalglieder des Feldgradiententensors in bezug auf die g -Achse des Bindungssachsensystems. Wir erwarten von diesen Messungen zusätzliche Informationen zu den oben angeschnittenen Fragen der pd- π -Bindung in Molekülen des angeführten Typs. Es ist z. B. aus gruppentheoretischen Überlegungen heraus zu erwarten, daß bei Molekülen, die als Symmetrieelement lediglich eine Symmetrieebene aufweisen (C_s -Symmetrie), die Gesamtsymmetrie des elektronischen Hamilton-Operators (C_s) bewirkt, daß der Feldgradiententensor keine Zylindersymmetrie mehr besitzt, d. h. daß die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale, wenn überhaupt, verschieden besetzt sind. Damit würde η ungleich Null werden. Der Effekt der Asymmetrie müßte außerdem bei einem pd- π -Anteil aufgrund der starken Polarisierbarkeit der π -Elektronen wesentlich stärker auftreten als im Falle einer reinen σ -Bindung, wie sie mit Sicherheit bei Molekülen, z. B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, vorliegt. Um den Unterschied der Wirkung der Gesamtasymmetrie des elektronischen Hamilton-Operators auf pd- π - und σ -Bindungen abzuschätzen, haben wir daher auch mikrowellenspektroskopische Untersuchungen am Äthylchlorid in Ergänzung zu der Arbeit von SCHWENDEMAN und JACOBS¹¹ durchgeführt. Die Vermessung des Mikrowellenspektrums und Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten bzw. des kompletten Feldgradiententensors in diesem Molekül wird in einer

gesonderten Arbeit über das Mikrowellenspektrum des $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ berichtet werden¹². Diese Verbindung ist von Schwendeman und Jacobs nicht vermessen worden. Ihre rotationsspektroskopischen Konstanten sind aber zur Festlegung des Feldgradiententensors am Cl-Atom im Äthylchlorid notwendig.

Eine genaue Bestimmung des Feldgradiententensors ist möglich, wenn man entweder die Nicht-Diagonalglieder des Feldgradiententensors im Trägheitsachsensystem durch Berücksichtigung von Kernquadrupoleffekten zweiter Ordnung bestimmen kann oder, wenn es gelingt, die Quadrupolkopplungsaufspaltung in exakter Weise zu analysieren¹³. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man die Quadrupolkopplungsfineinstruktur der Rotationsspektren von zwei isotopensubstituierten Molekülen untersucht, die eine möglichst große Differenz der Winkel zwischen der Si-Cl-Bindung und den Hauptträgheitsachsen aufweisen. Weiterhin muß zumindest die Richtung der Si-Cl-Bindung in den verschiedenen Isotopenmolekülen gegenüber den Hauptträgheitsachsen durch eine – eventuell partielle – Strukturbestimmung bekannt sein¹⁴. Mit dieser Methode haben wir versucht, die Richtung der Hauptachsen des Feldgradiententensors zur Kernverbindungsline der Si-Cl-Bindung zu bestimmen und damit eine genaue Festlegung seines Asymmetrieparameters vorzunehmen. Es wird also bei unseren Untersuchungen nicht vorausgesetzt, daß Kernverbindungsline und Hauptachse des Feldgradiententensors zusammenfallen, d. h. die Möglichkeit einer sogenannten „bent bond“ wird offen gelassen. Modellrechnungen ergaben, daß wir die größte Differenz zwischen den jeweiligen Winkeln der Si-Cl-Bindung zur Gesamtträgheitsachse im Falle der beiden isotopensubstituierten Moleküle $\text{ClSiD}_2\text{CH}_3$ und $\text{ClSiH}_2\text{CD}_3$ erhalten werden.

Bei den Untersuchungen an Molekülen des genannten Typs ergab sich als zusätzliche Schwierigkeit, daß bei Übergängen mit höheren Rotationsquantenzahlen neben der Kernquadrupolaufspaltung eine zusätzliche Feinstruktur durch die behinderte innere Rotation der Methylgruppen auftritt, was zu einer Erschwerung der Angabe der für die Strukturbestimmung und damit für die Festlegung der Winkel zwischen Si-Cl-Bindungen und Hauptträgheitsachsen notwendigen Frequenzen der hypothetischen unaufgespalteten Linien führt.

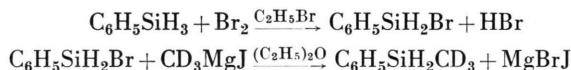
Wir berichten daher in dieser Arbeit zunächst über die Festlegung des Winkels zwischen Si-Cl-Bindung und Hauptträgheitsachse am Molekül $\text{CD}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ so-

wie über die Quadrupoleinstruktur des Mikrowellenspektrums und deren Auswertung. Aufgrund des größeren Trägheitsmomentes der CD_3 -Gruppe sind bis zu hohen Rotationsquantenzahlen keine Aufspaltungen, bedingt durch die innere Rotation, zu erwarten. Modellrechnungen ergaben z. B. für den Übergang $28_{9,25} \rightarrow 28_{9,24}$ eine Aufspaltung von 0,019 MHz durch die behinderte Rotation. Bei dem genannten Molekül wird dann die Linienaufspaltung lediglich durch die Kernquadrupolkopplung hervorgerufen. Es werden aus den Spektren die Rotationskonstanten unter Berücksichtigung der Zentrifugalverzerrung bestimmt. Die dabei mitgewonnenen Zentrifugalverzerrungskonstanten sollen in einer späteren Arbeit mit den aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Kraftkonstanten in Beziehung gesetzt werden.

Experimentelles

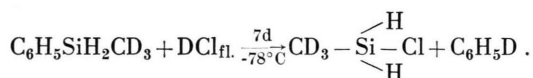
Die Substanz wurde aus Phenylmethyl- d_3 -Silan dargestellt:

1. Darstellung von Phenylmethyl- d_3 -Silan:



Die aus 25 g CD_3J (0,17 Mol) und 4,2 g Mg (0,17 Mol) hergestellte ätherische Grignard-Lösung wurde tropfenweise mit einer Lösung von 28 g (0,15 Mol) Phenylbromsilan in 50 ml Äther versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden am Rückfluß gekocht und danach unter Kühlung mit 15-proz. Salzsäure zersetzt. Die ätherische Schicht wurde zunächst mit einer verdünnten Na_2CO_3 -Lösung, dann mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Ätherrückstand wurde zweimal über eine 40 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute 11,1 g (58%), Sdp. 53–53,5 °C/30 mm, $n_D^{20} = 1.5062$.

2. Darstellung von Methyl- d_3 -Chlorsilan:

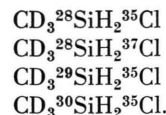


Bis auf geringfügige Änderungen apparativer Art wurde hier im wesentlichen die in der Literatur bereits beschriebene Methode für die Darstellung von Halogensilanen¹⁵ befolgt.

11 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{CD}_3$ wurden mit einem Überschuß an DCl (aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ und D_2O dargestellt) 7 Tage bei -78°C gehalten. Danach wurde das entstandene Produkt in zwei hintereinander geschaltete und auf -30°C und -50°C gehaltene Kühlfallen, welche vorher mit DCl azidifiziert worden waren, im Vakuum ein-

kondensiert. Um die letzten Reste an DCl und $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ zu entfernen, wurde die Substanz einige Male im Vakuum umkondensiert. Ausbeute 4,1 g (55%).

Von folgenden Isotopen-Spezies im natürlichen Vorkommen wurde das Mikrowellenspektrum vermessen:



Die Messungen wurden durchgeführt mit Hilfe eines konventionellen Mikrowellen-Stärkeffekt-Spektrometers. Als Strahlungsquellen dienten im Bereich von 8 bis 37 GHz Carcinotrons der Firma Thomson-CSF, Paris, des Typs: F 4032B (8–16 GHz), F 4033B (16–24 GHz), F 4034B (24–37 GHz). Die Starkmodulationsfrequenz betrug 100 kHz. Die Messungen wurden bei Drücken von $5 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Torr durchgeführt. Die Meßtemperatur betrug im allgemeinen -50 bis -80°C , sie wurde durch einen Ultrakryostatent UK 120 der Firma Meßgerätewerk Lauda auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Die Absorptionszelle wurde gekühlt durch mit Klammern auf ihr befestigten Kühlrohre, die aus K-Band-Hohlleitern hergestellt waren. Die Zelle selbst einschließlich Kühlrohren ist durch Eingießen in eine Polyurethanschäummasse thermisch isoliert.

Meßergebnisse

Die Tab. 4 a bis 4 d zeigen die vermessenen Linien. Die Tabellen enthalten weiterhin die nach der durchgeführten Analyse berechneten Frequenzen, die hypothetischen unaufgespaltenen Linien, die Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten sowie den berechneten Anteil der Zentrifugalverzerrung.

Die Analyse der Spektren wurde in folgenden Schritten durchgeführt:

1. Anpassung der durch die Kernquadrupolkopplung bedingten beobachteten Aufspaltung der Rotationslinien an einen Satz von Diagonalgliedern des Feldgradiententensors bzw. des Kernquadrupolkopplungstensors χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} unter Berücksichtigung der Zusatzbedingung $\chi_{bb} + \chi_{cc} = \chi_{aa}$ (Programm H 14b von G. Herberich und H. Mäder).
2. Bestimmung der Lage der hypothetischen unaufgespaltenen Linien ν_0 für die einzelnen Übergänge.
3. Berechnung der Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson aus den hypothetischen Linien ν_0 (Programm VT 13 von V. Typke).

Tab. 4 a. $\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$,

$J \rightarrow J'$	$F \rightarrow F'$	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{ber}} - \nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	ν_{ZV} [MHz]
$1_{1,0} - 2_{1,1}$	5/2 — 7/2	13 442,820	13 442,694	+ 0,126	13 441,319	+ 0,090	— 0,059
	3/2 — 5/2	13 436,464	13 436,362	+ 0,102			
	1/2 — 3/2	13 446,136	13 445,987	+ 0,149			
	5/2 — 5/2	13 441,191	13 441,136	+ 0,055			
	3/2 — 3/2	13 437,627	13 437,531	+ 0,096			
$1_{1,1} - 2_{1,2}$	1/2 — 1/2	13 447,765	13 447,751	+ 0,014	12 434,921	+ 0,003	+ 0,001
	5/2 — 7/2	12 436,601	12 436,597	+ 0,04			
	1/2 — 3/2	12 436,533					
	3/2 — 5/2	12 430,244	12 430,221	+ 0,023			
	5/2 — 5/2	12 431,873	12 431,826	+ 0,047			
$1_{0,1} - 2_{0,2}$	3/2 — 3/2	12 433,621	12 433,633	— 0,012	12 920,193	+ 0,053	— 0,078
	1/2 — 1/2	12 441,280	12 441,329	— 0,049			
	5/2 — 7/2	12 920,810	12 920,750	+ 0,060			
	3/2 — 5/2	12 920,741					
	1/2 — 3/2	12 913,890	12 913,879	+ 0,011			
$2_{1,2} - 3_{1,3}$	5/2 — 5/2	12 914,386	12 914,295	+ 0,091	18 641,422	— 0,137	— 0,118
	3/2 — 3/2	12 925,331	12 925,228	+ 0,103			
	1/2 — 1/2	12 920,314	12 920,314	0,0			
	7/2 — 9/2	18 642,047	18 642,155	— 0,108			
	5/2 — 7/2	18 640,437	18 640,578	— 0,141			
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	3/2 — 5/2	18 640,018	18 640,179	— 0,161	19 335,738	— 0,043	— 0,258
	7/2 — 9/2	19 336,035	19 336,020	+ 0,015			
	5/2 — 7/2	19 335,932					
	3/2 — 5/2	19 334,390	19 334,490	— 0,100			
	1/2 — 3/2	19 334,493					
$3_{1,2} - 4_{1,3}$	9/2 — 11/2	26 845,627	26 845,625	+ 0,002	26 845,277	+ 0,009	— 0,677
	3/2 — 5/2	26 845,488					
	7/2 — 9/2	26 844,957	26 844,943	+ 0,014			
	5/2 — 7/2	26 844,818					
	9/2 — 11/2	24 835,324	24 835,386	— 0,062			
$3_{1,3} - 4_{1,4}$	7/2 — 9/2	24 834,658	24 834,762	— 0,104	24 834,965	— 0,075	— 0,376
	3/2 — 5/2	24 834,821					
	5/2 — 7/2	24 834,157	24 834,216	— 0,059			
	9/2 — 11/2	25 698,673	25 698,664	+ 0,009			
	7/2 — 9/2	25 698,539					
$3_{0,3} - 4_{0,4}$	5/2 — 7/2	25 697,830	25 698,001	— 0,171	25 698,508	— 0,081	— 0,593
	3/2 — 5/2	25 697,964					
	11/2 — 13/2	31 012,651	31 012,576	+ 0,075			
	9/2 — 11/2	31 012,295	31 012,240	+ 0,055			
	5/2 — 7/2	31 012,270					
$6_{1,6} - 6_{1,5}$	7/2 — 9/2	31 011,915	31 011,856	+ 0,059	10 533,564	+ 0,0	— 1,963
	15/2 — 15/2	10 532,335	10 532,346	— 0,011			
	13/2 — 13/2	10 535,407	10 535,410	— 0,003			
	11/2 — 11/2	10 534,681	10 534,700	— 0,019			
	9/2 — 9/2	10 531,609	10 531,575	+ 0,034			
$7_{1,7} - 7_{1,6}$	17/2 — 17/2	14 004,377	14 004,398	— 0,021	14 005,643	— 0,011	— 3,323
	15/2 — 15/2	14 007,426	14 007,435	— 0,009			
	13/2 — 13/2	14 006,805	14 006,805	0,0			
	11/2 — 11/2	14 003,756	14 003,768	— 0,012			
	19/2 — 19/2	17 930,415	17 930,418	— 0,003			
$8_{1,8} - 8_{1,7}$	17/2 — 17/2	17 933,430	17 933,433	— 0,003	17 931,687	— 0,003	— 5,267
	15/2 — 15/2	17 932,890	17 932,884	+ 0,006			
	13/2 — 13/2	17 929,875	17 929,887	— 0,012			
	21/2 — 21/2	22 279,328	22 279,333	— 0,005			
	19/2 — 19/2	22 282,296	22 282,300	— 0,004			
$9_{1,9} - 9_{1,8}$	17/2 — 17/2	22 281,822	22 281,840	— 0,018	22 280,611	— 0,011	— 7,898
	15/2 — 15/2	22 278,855	22 278,873	— 0,018			
	23/2 — 23/2	27 008,752	27 008,746	+ 0,006			
	21/2 — 21/2	27 011,655	27 011,658	— 0,003			
	19/2 — 19/2	27 011,236	27 011,266	— 0,030			
$10_{1,10} - 10_{1,9}$	17/2 — 17/2	27 008,333	27 008,340	— 0,007	27 010,022	— 0,008	— 11,287
	25/2 — 25/2	32 064,404	32 064,381	+ 0,023			
	23/2 — 23/2	32 067,225	32 067,219	+ 0,006			
	21/2 — 21/2	32 066,854	32 066,856	— 0,002			
	19/2 — 19/2	32 064,033	32 064,051	— 0,018			
$11_{1,11} - 11_{1,10}$					32 065,643	+ 0,002	— 15,455

$J \rightarrow J'$	$F \rightarrow F'$	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{ber}} - \nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	ν_{ZV} [MHz]
$11_{2,10} - 11_{2,9}$	25/2 — 25/2	10 454,132	10 454,122	+ 0,010	10 454,793	+ 0,023	— 10,818
	19/2 — 19/2	10 453,928					
	23/2 — 23/2	10 455,686	10 455,651	+ 0,035			
	21/2 — 21/2	10 455,482					
$12_{2,11} - 12_{2,10}$	27/2 — 27/2	13 828,784	13 828,838	— 0,054	13 829,558	— 0,027	— 16,049
	21/2 — 21/2	13 828,581					
	25/2 — 25/2	13 830,464	13 830,465	— 0,001			
	23/2 — 23/2	13 830,261					
$13_{2,12} - 13_{2,11}$	29/2 — 29/2	17 722,131	17 722,140	— 0,009	17 722,939	— 0,009	— 22,783
	23/2 — 23/2	17 721,932					
	27/2 — 27/2	17 723,913	17 723,922	— 0,009			
	25/2 — 25/2	17 723,714					
$14_{2,13} - 14_{2,12}$	31/2 — 31/2	22 109,715	22 109,685	+ 0,030	22 110,538	+ 0,017	— 31,153
	25/2 — 25/2	22 109,522					
	29/2 — 29/2	22 111,575	22 111,571	+ 0,004			
	27/2 — 27/2	22 111,381					
$15_{2,14} - 15_{2,13}$	33/2 — 33/2	26 956,886	26 956,904	— 0,018	26 957,755	+ 0,001	— 41,237
	27/2 — 27/2	26 956,700					
	31/2 — 31/2	26 958,800	26 958,780	+ 0,020			
	29/2 — 29/2	26 958,614					
$16_{2,15} - 16_{2,14}$	35/2 — 35/2	32 219,337	32 219,382	— 0,045	32 220,256	— 0,029	— 53,027
	29/2 — 29/2	32 219,160					
	33/2 — 33/2	32 221,284	32 221,296	— 0,012			
	31/2 — 31/2	32 221,306					
$16_{3,14} - 16_{3,13}$	35/2 — 35/2	8 552,106	8 552,121	— 0,015	8 552,523	— 0,006	— 27,837
	29/2 — 29/2	8 552,024					
	33/2 — 33/2	8 553,005	8 553,003	+ 0,002			
	31/2 — 31/2	8 552,923					
$17_{3,15} - 17_{3,14}$	37/2 — 37/2	11 499,265	11 499,300	— 0,035	11 499,762	— 0,022	— 40,136
	31/2 — 31/2	11 499,176					
	35/2 — 35/2	11 500,299	11 500,308	— 0,009			
	33/2 — 33/2	11 500,210					
$18_{3,16} - 18_{3,15}$	39/2 — 39/2	15 023,414	15 023,416	— 0,002	15 023,944	+ 0,005	— 55,638
	33/2 — 33/2	15 023,319					
	37/2 — 37/2	15 024,572	15 024,560	+ 0,012			
	35/2 — 35/2	15 024,477					
$19_{3,17} - 19_{3,16}$	41/2 — 41/2	19 124,076	19 124,030	+ 0,046	19 124,659	+ 0,005	— 74,494
	35/2 — 35/2	19 123,978					
	39/2 — 39/2	19 125,345	19 125,380	— 0,035			
	37/2 — 37/2	19 125,247					
$21_{3,19} - 21_{3,18}$	45/2 — 45/2	28 967,636	28 967,648	— 0,012	28 968,313	— 0,006	— 122,285
	39/2 — 39/2	28 967,535					
	43/2 — 43/2	28 969,074	28 969,074	0,0			
	41/2 — 41/2	28 968,974					
$22_{3,20} - 22_{3,19}$	47/2 — 47/2	34 633,043	34 633,055	— 0,012	34 633,760	— 0,016	— 150,909
	41/2 — 41/2	34 632,943					
	45/2 — 45/2	34 634,540	34 634,560	— 0,020			
	43/2 — 43/2	34 634,440					
$22_{4,19} - 22_{4,18}$	47/2 — 47/2	8 529,378	8 529,378	0,0	8 529,668	+ 0,006	— 69,025
	41/2 — 41/2	8 529,336					
	45/2 — 45/2	8 530,010	8 529,999	+ 0,011			
	43/2 — 43/2	8 529,968					
$23_{4,20} - 23_{4,19}$	49/2 — 49/2	11 396,066	11 396,082	— 0,016	11 396,422	— 0,006	— 96,379
	43/2 — 43/2	11 396,019					
	47/2 — 47/2	11 396,811	11 396,808	+ 0,003			
	45/2 — 45/2	11 396,764					
$25_{4,22} - 25_{4,21}$	53/2 — 53/2	18 964,901	18 964,920	— 0,019	18 965,363	— 0,008	— 170,738
	47/2 — 47/2	18 964,844					
	51/2 — 51/2	18 965,864	18 965,860	+ 0,004			
	49/2 — 49/2	18 965,807					
$27_{4,24} - 27_{4,23}$	57/2 — 57/2	29 007,349	29 007,369	— 0,020	29 007,894	— 0,003	— 270,383
	51/2 — 51/2	29 007,287					
	55/2 — 55/2	29 008,493	29 008,479	+ 0,014			
	53/2 — 53/2	29 008,431					
$28_{4,25} - 28_{4,24}$	59/2 — 59/2	34 892,598	34 892,603	— 0,005	34 893,184	— 0,01	— 328,399
	53/2 — 53/2	34 892,534					
	57/2 — 57/2	34 893,812	34 893,827	— 0,015			
	55/2 — 55/2	34 893,748					

Tab. 4 b. $\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$,

$J \rightarrow J'$	$F \rightarrow F'$	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{ber}} - \nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	ν_{ZV} [MHz]
$1_{1,0} - 2_{1,1}$	5/2 — 7/2	13 117,617	13 117,516	+ 0,101	13 116,391	+ 0,115	— 0,059
	3/2 — 5/2	13 112,609	13 112,486	+ 0,123			
	5/2 — 5/2	13 116,346	13 116,182	+ 0,164			
$1_{1,1} - 2_{1,2}$	3/2 — 3/2	13 113,516	13 113,445	+ 0,071	12 151,543	+ 0,014	+ 0,001
	5/2 — 7/2	12 152,879	12 152,814	+ 0,065			
	1/2 — 3/2	12 152,828					
	3/2 — 5/2	12 147,871	12 147,861	+ 0,010			
	5/2 — 5/2	12 149,142	12 149,115	+ 0,027			
$1_{0,1} - 2_{0,2}$	3/2 — 3/2	12 150,541	12 150,597	— 0,056	12 617,553	+ 0,040	— 0,078
	1/2 — 1/2	12 156,565	12 156,538	+ 0,027			
	5/2 — 7/2	12 618,037	12 617,986	+ 0,051			
	3/2 — 5/2	12 617,985					
	1/2 — 3/2	12 612,585	12 612,494	+ 0,091			
$2_{1,1} - 3_{1,2}$	5/2 — 5/2	12 612,977	12 612,864	+ 0,113	19 664,144	+ 0,036	— 0,264
	3/2 — 3/2	12 621,599	12 621,626	— 0,027			
	1/2 — 1/2	12 617,645	12 617,674	— 0,029			
	7/2 — 9/2	19 664,663	19 664,620	+ 0,043			
	5/2 — 7/2	19 663,395	19 663,320	+ 0,075			
$2_{1,2} - 3_{1,3}$	3/2 — 3/2	19 666,211	19 666,220	— 0,009	18 217,110	+ 0,052	— 0,118
	7/2 — 9/2	18 217,763	18 217,733	+ 0,030			
	5/2 — 7/2	18 216,495	18 216,422	+ 0,073			
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	5/2 — 5/2	18 218,831	18 218,778	+ 0,053	18 885,374	+ 0,064	— 0,258
	7/2 — 9/2	18 885,705	18 885,621	+ 0,084			
	5/2 — 7/2	18 885,627					
	3/2 — 5/2	18 884,411	18 884,367	+ 0,044			
	1/2 — 3/2	18 884,488					
$3_{1,2} - 4_{1,3}$	9/2 — 11/2	26 198,952	26 198,934	+ 0,018	26 198,659	+ 0,024	— 0,677
	3/2 — 5/2	26 198,842					
	7/2 — 9/2	26 198,424	26 198,394	+ 0,030			
	5/2 — 7/2	26 198,315					
$3_{1,3} - 4_{1,4}$	9/2 — 11/2	24 271,381	24 271,325	+ 0,056	24 270,998	+ 0,041	— 0,376
	7/2 — 9/2	24 270,857	24 270,825	+ 0,032			
	3/2 — 5/2	24 270,984					
	5/2 — 7/2	24 270,460	24 270,425	+ 0,035			
$3_{0,3} - 4_{0,4}$	9/2 — 11/2	25 105,078	25 104,954	+ 0,124	25 104,819	+ 0,066	— 0,593
	7/2 — 9/2	25 104,976					
	5/2 — 7/2	25 104,416	25 104,408	+ 0,008			
	3/2 — 5/2	25 104,517					

Tab. 4 c. $\text{CD}_3^{29}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$,

$J \rightarrow J'$	$F \rightarrow F'$	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{ber}} - \nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	ν_{ZV} [MHz]
$2_{1,1} - 3_{1,2}$	7/2 — 9/2	20 111,077	20 111,079	— 0,002	20 110,457	+ 0,018	— 0,264
	1/2 — 3/2	20 111,353					
	5/2 — 7/2	20 109,523	20 109,483	+ 0,040			
$2_{1,2} - 3_{1,3}$	3/2 — 5/2	20 109,816	20 109,798	+ 0,018	18 582,269	— 0,133	— 0,118
	7/2 — 9/2	18 582,863	18 583,008	— 0,145			
	1/2 — 3/2	18 582,517					
	5/2 — 7/2	18 581,310	18 581,431	— 0,121			
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	3/2 — 5/2	18 580,962			19 283,516	+ 0,105	— 0,258
	7/2 — 9/2	19 283,945	19 283,840	+ 0,105			
	5/2 — 7/2	19 283,862					
	3/2 — 5/2	19 282,364	19 282,260	+ 0,104			
$3_{1,2} - 4_{1,3}$	1/2 — 3/2	19 282,445			26 790,945	— 0,013	— 0,677
	9/2 — 11/2	26 791,266	26 791,275	— 0,009			
	3/2 — 5/2	26 791,100					
	7/2 — 9/2	26 790,623	26 790,639	— 0,016			
$3_{1,3} - 4_{1,4}$	5/2 — 7/2	26 790,458			24 755,159	+ 0,082	— 0,376
	9/2 — 11/2	24 755,654	24 755,566	+ 0,088			
	7/2 — 9/2	24 755,014	24 754,955	+ 0,059			
	3/2 — 5/2	24 755,195					
$3_{0,3} - 4_{0,4}$	5/2 — 7/2	24 754,549	24 754,448	+ 0,101	25 625,722	— 0,053	— 0,593
	9/2 — 11/2	25 625,901	25 625,916	— 0,015			
	7/2 — 9/2	25 625,791					
	5/2 — 7/2	25 625,097	25 625,188	— 0,091			
$4_{1,4} - 5_{1,5}$	3/2 — 5/2	25 625,207			30 911,586	+ 0,026	— 0,817
	11/2 — 13/2	30 911,881	30 911,840	+ 0,041			
	9/2 — 11/2	30 911,541	30 911,536	+ 0,05			
	5/2 — 7/2	30 911,527					
	7/2 — 9/2	30 911,185	30 911,152	+ 0,033			

Tab. 4 d. $\text{CD}_3^{30}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$,

$J \rightarrow J'$	$F \rightarrow F'$	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{0\text{ber}} - \nu_{0\text{gem}}$ [MHz]	ν_{ZV} [MHz]
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	7/2 — 9/2	19 233,291	19 233,230	+ 0,061	19 232,929	+ 0,052	— 0,258
	5/2 — 7/2	19 233,222					
	3/2 — 5/2	19 231,762	19 231,720	+ 0,042			
	1/2 — 3/2	19 231,831					
$3_{1,2} - 4_{1,3}$	9/2 — 11/2	26 738,389	26 738,421	— 0,032	26 738,050	+ 0,008	— 0,677
	3/2 — 5/2	26 738,205					
	7/2 — 9/2	26 737,768	26 737,719	+ 0,049			
	5/2 — 7/2	26 737,584					
$3_{1,3} - 4_{1,4}$	9/2 — 11/2	24 678,304	24 678,229	+ 0,075	24 677,847	+ 0,064	— 0,376
	7/2 — 9/2	24 677,685	24 677,626	+ 0,059			
	3/2 — 5/2	24 677,878					
	5/2 — 7/2	24 677,260	24 677,202	+ 0,058			
$3_{0,3} - 4_{0,4}$	9/2 — 11/2	25 555,142	25 555,118	+ 0,024	25 554,913	+ 0,011	— 0,593
	7/2 — 9/2	25 555,051					
	5/2 — 7/2	25 554,376	25 554,377	— 0,001			
	3/2 — 5/2	25 554,466					
$4_{1,4} - 5_{1,5}$	11/2 — 13/2	30 814,055	30 814,054	+ 0,001	30 813,792	+ 0,009	— 0,817
	9/2 — 11/2	30 813,730	30 813,728	+ 0,002			
	5/2 — 7/2	30 813,724					
	7/2 — 9/2	30 813,400	30 813,376	+ 0,024			

Tab. 5. Kernquadrupolkopplungskonstanten.

	χ_{aa} [MHz]	χ_{bb} [MHz]	χ_{cc} [MHz]
$\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$-25,425 \pm 0,059$	$6,517 \pm 0,083$	$18,909 \pm 0,083$
$\text{CD}_3^{29}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$-24,554 \pm 0,327$	$6,984 \pm 0,874$	$17,570 \pm 0,974$
$\text{CD}_3^{30}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$-23,911 \pm 0,715$	$7,794 \pm 2,861$	$16,117 \pm 2,861$
$\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$	$-20,032 \pm 0,108$	$5,082 \pm 0,210$	$14,950 \pm 0,210$

Tab. 6.

$(A+C)/2$	8421,316	$\pm 0,061$	MHz
$(A-C)/2$	5438,403	$\pm 0,060$	MHz
κ	$-0,9074595$	$\pm 0,13 \cdot 10^{-5}$	
d_J	$-0,009743$	$\pm 0,000176$	MHz
d_{JK}	$-0,146130$	$\pm 0,0291$	MHz
d_K	$-0,196926$	$\pm 0,0515$	MHz
d_{WJ}	$0,378942 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,0027 \cdot 10^{-5}$	
d_{WK}	$0,287575 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,056 \cdot 10^{-4}$	

4. Vergleich der aus den erhaltenen Rotationskonstanten, Zentrifugalverzerrungskonstanten und Kernquadrupolkopplungskonstanten berechneten Frequenzen mit den gemessenen Werten (Programm VT 16 von V. Typke).

Für die Kernquadrupolkopplungskonstanten wurden die in Tab. 5 enthaltenen Werte für die einzelnen Isotopenspezies berechnet. Die angegebenen Fehler sind Standardfehler der Anpassung.

Tabelle 6 zeigt die an der Normalspezies $\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$ aus der Zentrifugalverzerrungsanalyse

erhaltenen Konstanten. Da bei den anderen drei Isotopenspezies wesentlich weniger Linien für eine Analyse zur Verfügung standen, wurden hier die errechneten Zentrifugalverzerrungskorrekturen an den „beobachteten“ ν_0 -Linien angebracht und mit den so korrigierten Frequenzen eine Analyse durchgeführt. Dieses Verfahren erscheint uns gerechtfertigt, da die Zentrifugalverzerrungskorrekturen kleine Korrekturen sind und infolgedessen die Frequenzen durch die isotoyphenbedingte Änderung der τ -Werte über die Trägheitsmomente und deren Ableitung nach den Symmetriekoordinaten kaum beeinflusst werden.

Tabelle 7 enthält die Rotationskonstanten sowie den Asymmetrieparameter κ für die vier von uns untersuchten Moleküle.

Tabelle 8 gibt die entsprechenden Hauptträgheitsmomente wieder. Bei beiden Tabellen sind die angegebenen Fehler wiederum die Standardfehler der Anpassung.

Tab. 7. Rotationskonstanten.

	A [MHz]	B [MHz]	C [MHz]	κ
$\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$13\,859,719 \pm 0,010$	$3\,486,185 \pm 0,002$	$2\,982,913 \pm 0,002$	$-0,90746$
$\text{CD}_3^{29}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$13\,691,181 \pm 8,770$	$3\,481,175 \pm 0,022$	$2\,971,537 \pm 0,014$	$-0,90492$
$\text{CD}_3^{30}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$13\,535,748 \pm 5,100$	$3\,476,293 \pm 0,013$	$2\,960,503 \pm 0,009$	$-0,90245$
$\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$	$13\,814,193 \pm 5,130$	$3\,399,762 \pm 0,011$	$2\,917,260 \pm 0,009$	$-0,91144$

Tab. 8. Hauptträgheitsmomente.

Molekülspezies	I_a [AME · Å ²]	I_b [AME · Å ²]	I_c [AME · Å ²]
$\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$36,464 \pm 0,013$	$144,965 \pm 0,042$	$169,423 \pm 0,057$
$\text{CD}_3^{29}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$36,912 \pm 11,9$	$145,174 \pm 0,464$	$170,072 \pm 0,405$
$\text{CD}_3^{30}\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	$37,336 \pm 7,11$	$145,378 \pm 0,275$	$170,706 \pm 0,262$
$\text{CD}_3^{28}\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$	$36,584 \pm 6,87$	$148,650 \pm 0,243$	$173,236 \pm 0,270$

Bemerkungen zur Zentrifugalverzerrungsanalyse

Bei der Durchführung der Analyse zur Bestimmung der Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten traten in der Korrelationsmatrix teilweise Werte nahezu = 1 und zwischen den Rotationskonstanten d_{WK} und d_{JK} die Korrelationen 1.000 auf, siehe Tabelle 9.

Dies gab uns Veranlassung, eine Beziehung zu erproben, die eine Linearkombination zwischen den Größen d_{WK} und d_{JK} darstellt. Dadurch reduziert sich die Zahl der unabhängigen Kraftkonstanten auf vier. Eine solche Linearkombination kann erhalten werden, wenn man – geleitet von den Werten der Korrelationsmatrix – davon ausgeht, daß für nahezu symmetrische Kreisel die Beziehungen

$$E(b_p) \approx \langle P_a^2 \rangle,$$

$$\langle P_a^2 \rangle \langle P_a^2 \rangle \approx \langle P_a^4 \rangle$$

gelten.

In der Watson-Formel

$$W = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_\tau J(\kappa) - D_J J^2(J+1) - D_{\text{JK}} J(J+1) \langle P_a^2 \rangle - D_K \langle P_a^4 \rangle$$

kann dann folgende Näherung eingesetzt werden, wenn man die Energieniveaus mit Hilfe des Wangschen Asymmetrieparameters darstellt:

$$d_{\text{WK}} W_0 \langle P_a^2 \rangle \rightarrow d_{\text{WK}} \left(A - \frac{B+C}{2} \right) \langle P_a^4 \rangle + d_{\text{WK}} \frac{B+C}{2} J(J+1) \langle P_a^2 \rangle.$$

Die Energieniveaus lassen sich jetzt als Funktionen der Rotationskonstanten und von vier Zentrifugalverzerrungskonstanten anschreiben:

$$W = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_\tau(\kappa) - J^2(J+1)^2 d_J - J(J+1) \langle P_a^2 \rangle d_{\text{JK}}^* - \langle P_a^4 \rangle d_{\text{K}}^* - J(J+1) W_0 d_{\text{WJ}},$$

Tab. 9. Korrelationsmatrix.

$(A+C)/2$	1,000							
$(A-C)/2$	0,997	1,000						
κ	-0,987	-0,988	1,000					
d_J	0,591	0,548	-0,501	1,000				
d_{JK}	-0,974	-0,976	0,986	-0,555	1,000			
d_K	0,971	0,971	-0,992	0,507	-0,994	1,000		
d_{WJ}	0,762	0,767	-0,699	0,713	-0,774	0,706	1,000	
d_{WK}	-0,975	-0,976	0,985	-0,559	1,000	-0,993	-0,779	1,000
$(A+C)/2$	$(A-C)/2$	κ	d_J	d_{JK}	d_K	d_{WJ}	d_{WK}	

wobei gilt:

$$d_{JK}^* = d_{JK} + \frac{B+C}{2} d_{WK},$$

$$d_K^* = d_K + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) d_{WK}.$$

Eine Analyse des vorliegenden Spektrums nach dieser Gleichung führt dann zu folgendem Ergebnis: Tabelle 10.

Tab. 10.

$(A+C)/2$	8421,627	$\pm 0,019$	MHz
$(A-C)/2$	5438,704	$\pm 0,018$	MHz
κ	- 0,9074662	$\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$	
d_J	- 0,009977	$\pm 0,00026$	MHz
d_{JK}^*	- 0,054803	$\pm 0,00034$	MHz
d_K^*	0,068612	$\pm 0,0084$	MHz
d_{WJ}	$0,3894_{20} \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,0023 \cdot 10^{-5}$	

Wie man sieht, haben sich die Rotationskonstanten und der Asymmetrieparameter kaum geändert. Dasselbe gilt für die Zentrifugalverzerrungskonstanten d_J und d_{WJ} .

Dagegen zeigt die Korrelationsmatrix jetzt keinen Wert mit 1 mehr auf: Tabelle 11.

Wir haben aufgrund der guten Übereinstimmung der nach dieser Näherung erhaltenen Werte mit den nach der vollständigen Watson-Formel errechneten Werten angenommen, daß auch große Korrelationen die Ergebnisse nicht oder nur unwesentlich beeinflussen, so daß wir die in Tab. 6 angegebenen Werte für richtig halten. Aufgrund der in dieser und anderen von uns durchgeführten Arbeiten festgestellten hohen Korrelationen hat Typke die numerische Stabilität der ursprünglich von WATSON¹⁶ bzw.

RUDOLPH¹⁷ angegebenen Beziehung für die Zentrifugalverzerrungskonstante

$$W = W_0 - J^2(J+1)^2 A_J - J(J+1) \langle P_z^2 \rangle A_{JK} - \langle P_z^4 \rangle A_K - 2 \delta_J J(J+1) (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle) - 2 \delta_K [\langle P_z^2 \rangle (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle) + (1 \pm \kappa) (\kappa \mp 3) G]$$

überprüft¹⁸. Eine Analyse nach dieser Formel ergab keine Abweichung außerhalb der Fehlergrenze gegenüber den in Tab. 6 angegebenen Werten.

Aus den Kombinationen der Rotationskonstanten bzw. der Trägheitsmomente der Moleküle

- a) $CD_3^{28}SiH_2^{35}Cl$, $CD_3^{28}SiH_2^{37}Cl$ und $CD_3^{29}SiH_2^{35}Cl$,
 b) $CD_3^{28}SiH_2^{35}Cl$, $CD_3^{28}SiH_2^{37}Cl$ und $CD_3^{30}SiH_2^{35}Cl$

wurden jeweils ein Satz von r_s -Koordinaten für die Si- und Cl-Atome berechnet. Aus diesen errechneten wir als Si-Cl-Abstand

für a) $d_{Si-Cl} = 2,049 \pm 0,013 \text{ \AA}$,
 für b) $d_{Si-Cl} = 2,052 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Die entsprechenden Winkel gegenüber der Hauptträgheitsachse sind

für a) $\Theta = 26^\circ 53'$,
 für b) $\Theta = 26^\circ 49'$.

Alle Rechnungen wurden an der Großrechenanlage des Kernforschungszentrums Leopoldshofen bei Karlsruhe durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe (an W. ZEIL) und dem Verband der chemischen Industrie — Fonds der chemischen Industrie — für Unterstützung dieser Arbeit.

Tab. 11. Korrelationsmatrix.

$(A+C)/2$	1,000						
$(A-C)/2$	0,911	1,000					
κ	- 0,637	- 0,683	1,000				
d_J	0,361	0,030	0,280	1,000			
d_{JK}^*	0,050	0,072	0,604	0,418	1,00		
d_K^*	0,067	0,057	- 0,683	- 0,405	- 0,986	1,000	
d_{WJ}	0,063	0,089	0,638	0,432	0,968	- 0,936	1,000
$(A+C)/2$	$(A-C)/2$	κ	d_J	d_{JK}^*	d_K^*	d_{WJ}	

¹ R. G. SHULMAN, B. P. DAILEY u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **78**, 145 [1950].

² R. W. DIXON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **41**, 1720, 1739 [1964].

³ Abstracts of Internat. Symposium on Valence and Reactivity, Chem. Soc., London 1968.

⁴ J. M. MAYS u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **20**, 1695 [1952].

⁵ E. A. C. LUCKEN, Nuclear Quadrupole Constants, Academic Press, London — New York 1969, S. 253.

⁶ L. C. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca 1940, Kap. VII.

- ⁷ H. H. JAFFÉ u. Mitarbeiter, Theoret. Chim. Acta **1**, 209 [1963]; J. Amer. Chem. Soc. **85**, 148 [1963].
- ⁸ M. KAPLANSKY u. M. A. WHITEHEAD, Mol. Phys. **16**, 481 [1969].
- ⁹ B. HAAS u. W. ZEIL, unveröffentlicht.
- ¹⁰ W. ZEIL u. Mitarbeiter, unveröffentlicht.
- ¹¹ R. H. SCHWENDEMAN u. G. D. JACOBS, J. Chem. Phys. **36**, 1245 [1962].
- ¹² W. ZEIL u. H. MÜLLER, unveröffentlicht (Diplomarbeit H. MÜLLER, Universität Karlsruhe 1970).
- ¹³ W. ZEIL, Die Bestimmung des vollständigen Kernquadrupolkopplungs-Tensors in asymmetrischen Molekülen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie. In: „Selected Topics in Molecular Physics“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972, S. 103–113.
- ¹⁴ J. E. WOLLRAB, Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, New York–London 1967, Kap. 5.4.
- ¹⁵ G. FRITZ u. D. KUMMER, Z. Anorg. Allg. Chem. **380**, 105 [1961].
- ¹⁶ J. K. G. WATSON, J. Chem. Phys. **46**, 1935 [1967].
- ¹⁷ H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **21 a**, 1720 [1966].
- ¹⁸ V. TYPKE, Z. Naturforsch. **26 a**, 1775 [1971].

Zeeman-Effekt im Rotationsspektrum von Perdeuterodimethylsulfid

E. HAMER, D. H. SUTTER und H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1159–1164 [1972]; eingegangen am 28. April 1972)

Rotational Zeeman-Effect of Perdeuterodimethylsulfid

The rotational Zeeman effect of $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ and $(\text{CD}_3)_2\text{S}$ has been observed under high resolution. Earlier measurements of BENSON and FLYGARE² on $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ were supplemented by the recording of two additional transitions. A line shape analysis was used to evaluate the data which led to the determination of the diagonal elements of the g -tensor and of the susceptibility anisotropies [in 10^{-6} erg/(G² mole)]:

	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{CD}_3)_2\text{S}$
g_{aa}	-0.01921 ± 0.00029	-0.01544 ± 0.00024
g_{bb}	-0.00002 ± 0.00014	$+0.00049 \pm 0.00023$
g_{cc}	-0.00786 ± 0.00017	-0.00731 ± 0.00028
$2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$	-4.54 ± 0.34	-6.06 ± 0.25
$2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$	-2.52 ± 0.29	-2.96 ± 0.29

From the change of the g -values upon deuteration it was possible to determine the sign of the electric dipole moment (negative end at the sulfur atom).

Wir haben den Zeeman-Effekt im Rotationsspektrum von Perdeuterodimethylsulfid $(\text{CD}_3)_2\text{S}$, bei Feldstärken von 24 bis 33 kG im Torsions- und Schwingungsgrundzustand untersucht. Der experimentelle Aufbau¹ wurde bereits beschrieben. Die von BENSON und FLYGARE² durchgeführte Untersuchung des nichtdeutერიerten Moleküls, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, wurde durch zusätzliche Messungen und Auswertungen ergänzt.

Die Rotationsspektren von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und einer Reihe von isotopen Formen sind bekannt. Eine r_s -Strukturbestimmung liegt vor^{3,4}. Das Rotationsspektrum von $(\text{CD}_3)_2\text{S}$ wurde kürzlich von RUDOLPH und Mitarbeitern⁵ bearbeitet. Aus der Analyse von 22 Linien mit $J \leq 5$ erhielten sie die in Tab. 1 angegebenen Rotationskonstanten. Dort sind auch die Rotationskonstanten von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ⁴ aufgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. E. HAMER, Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, Abt. Chem. Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

Tab. 1. Rotationskonstanten von Dimethylsulfid⁴ und Perdeuterodimethylsulfid⁵.

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{CD}_3)_2\text{S}$
$A = 17\,809,654$ MHz	$13\,590,340$ MHz
$B = 7\,621,110$	$5\,792,518$
$C = 5\,717,768$	$4\,525,390$

Die chemische Präparation wurde entsprechend BÖHME und KRAUSE⁶ durchgeführt.

In Tab. 2 sind die von Benson und Flygare gemessenen Zeeman-Aufspaltungen wiederholt, zusätzlich dazu die Aufspaltungen von zwei Linien, die von uns gemessen wurden. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel für ein nicht aufgelöstes Zeeman-Torsions-Multiplett von Dimethylsulfid.

Die Spektren beider Moleküle lassen sich nach dem Modell des starren Kreisels auswerten. Die Rotationsübergänge von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ sind zwar infolge der CH_3 -Torsion in engabständige Multipletts auf-