

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 pd- π -Bindungsanteil angenommen. Die genannten Unstetigkeiten treten auf bei den Kernquadrupolkopplungskonstanten¹ (siehe Tab. 1 u. 2) bei den elektrostatischen Verschiebungen der Kernquadrupolresonanzfrequenzen² (Tab. 1) und bei den Dipolmomenten¹ (Tab. 2). Weiterhin beobachtet man Abweichungen bei den Silicium-Halogen-

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

Die Frage der pd- π -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 London³. Bereits 1952 wurde aus den Abstandsdaten und den Kernquadrupolkopplungskonstanten des Methylchlorsilans von MAYS and DAILEY⁴ in Anlehnung an Pauling ein Valenzstrukturschema entworfen, das in Tab. 3 wiedergegeben wird und das sich bis heute in der Literatur gehalten hat⁵.

Tab. 1.

	eQq [MHz] ^a	$\Delta\nu Qq$ 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]	$d_{\text{X}-\text{Cl}}$ [Å] gem.	$d_{\text{X}-\text{Cl}}$ [Å] ber.
$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	1,869	— 75,13	1,781	1,76
$\text{H}_3\text{Si}-\text{Cl}$	1,303	— 40,0	2,048	2,16
$\text{H}_3\text{Ge}-\text{Cl}$	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.

Tab. 3.

X =	C	Si	Ge
$\text{H}_3\text{X}-\text{Cl}$	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% pd- π -Doppelbindung in der Si–Cl-Bindung bemerkenswert, wobei allerdings als Basis der Berechnung eine heute in keiner Weise mehr befriedigende Beziehung von PAULING⁶ gedient hat. Andererseits haben in den letzten Jahren JAFFÉ und Mitarbeiter⁷ sowie KAPLANSKY und WHITEHEAD⁸ 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.

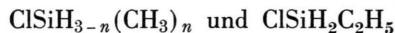
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized 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 Bindungsachsensystems. 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 Gesamt-Symmetrie 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 Gesamt-Symmetrie 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 Quadrupolkopplungsfeinstruktur 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 Kernverbindungslinie der Si—Cl-Bindung zu bestimmen und damit eine genaue Festlegung seines Asymmetrieparameters vorzunehmen. Es wird also bei unseren Untersuchungen nicht vorausgesetzt, daß Kernverbindungslinie 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.

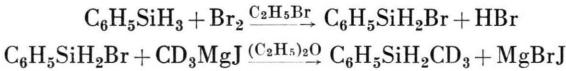
Wir berichten daher in dieser Arbeit zunächst über die Festlegung des Winkels zwischen Si—Cl-Bindung und Hauptträgheitsachse am Molekül $\text{CD}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ so-

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 Linieneinheit 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

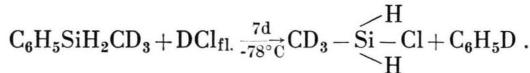
Die Substanz wurde aus Phenylmethyl-d₃-Silan dargestellt:

1. Darstellung von Phenylmethyl-d₃-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 zerstellt. 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-Kolonne destilliert. Ausbeute 11,1 g (58%), Sdp. $53 - 53,5^\circ C/30\text{ mm}$, $n_D^{20} = 1.5062$.

2. Darstellung von Methyl-d₃-Chlorsilan:

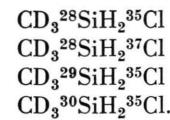


Bis auf geringfügige Änderungen apparativer Art wurde hier im wesentlichen die in der Literatur bereits beschriebene Methode für die Darstellung von Halogen-silanen¹⁵ befolgt.

11 g $C_6H_5SiH_2CD_3$ wurden mit einem Überschuss an DCl (aus C_6H_5COCl und D_2O dargestellt) 7 Tage bei $-78^\circ C$ gehalten. Danach wurde das entstandene Produkt in zwei hintereinander geschaltete und auf -30° und $-50^\circ C$ gehaltene Kühlfallen, welche vorher mit DCl azidifiziert worden waren, im Vakuum ein-

kondensiert. Um die letzten Reste an DCl und C_6H_5D 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-Starkeffekt-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 $-80^\circ C$, sie wurde durch einen Ultrakryostaten UK 120 der Firma Meßgerätewerk Lauda auf $\pm 1^\circ C$ 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 Polyurethanschaummasse 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 Diagonagliedern 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. $CD_3^{28}SiH_2^{35}Cl$,

$J \rightarrow J'$	$F \rightarrow F'$	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{ber} - \nu_{gem}$ [MHz]	ν_{0gem} [MHz]	$\nu_{Ober} - \nu_{0gem}$ [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			
	$1/2 - 1/2$	13 447,765	13 447,751	+ 0,014			
$1_{1,1} - 2_{1,2}$	$5/2 - 7/2$	12 436,601	12 436,597	+ 0,04	12 434,921	+ 0,003	+ 0,001
	$1/2 - 3/2$	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			
	$3/2 - 3/2$	12 433,621	12 433,633	- 0,012			
	$1/2 - 1/2$	12 441,280	12 441,329	- 0,049			
$1_{0,1} - 2_{0,2}$	$5/2 - 7/2$	12 920,810	12 920,750	+ 0,060	12 920,193	+ 0,053	- 0,078
	$3/2 - 5/2$	12 920,741					
	$1/2 - 3/2$	12 913,890	12 913,879	+ 0,011			
	$5/2 - 5/2$	12 914,386	12 914,295	+ 0,091			
	$3/2 - 3/2$	12 925,331	12 925,228	+ 0,103			
	$1/2 - 1/2$	12 920,314	12 920,314	0,0			
$2_{1,2} - 3_{1,3}$	$7/2 - 9/2$	18 642,047	18 642,155	- 0,108	18 641,422	- 0,137	- 0,118
	$5/2 - 7/2$	18 640,437	18 640,578	- 0,141			
	$3/2 - 5/2$	18 640,018	18 640,179	- 0,161			
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	$7/2 - 9/2$	19 336,035	19 336,020	+ 0,015	19 335,738	- 0,043	- 0,258
	$5/2 - 7/2$	19 335,932					
	$3/2 - 5/2$	19 334,390	19 334,490	- 0,100			
$3_{1,2} - 4_{1,3}$	$1/2 - 3/2$	19 334,493					
	$9/2 - 11/2$	26 845,627	26 845,625	+ 0,002	26 845,277	+ 0,009	- 0,677
	$3/2 - 5/2$	26 845,488					
$3_{1,3} - 4_{1,4}$	$7/2 - 9/2$	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	24 834,965	- 0,075	- 0,376
$3_{0,3} - 4_{0,4}$	$7/2 - 9/2$	24 834,658	24 834,762	- 0,104			
	$3/2 - 5/2$	24 834,821					
	$5/2 - 7/2$	24 834,157	24 834,216	- 0,059			
$4_{1,4} - 5_{1,5}$	$9/2 - 11/2$	25 698,673	25 698,664	+ 0,009	25 698,508	- 0,081	- 0,593
	$7/2 - 9/2$	25 698,539					
	$5/2 - 7/2$	25 697,830	25 698,001	- 0,171			
$6_{1,6} - 6_{1,5}$	$3/2 - 5/2$	25 697,964					
	$11/2 - 13/2$	31 012,651	31 012,576	+ 0,075	31 012,304	+ 0,063	- 0,817
	$9/2 - 11/2$	31 012,295	31 012,240	+ 0,055			
$7_{1,7} - 7_{1,6}$	$5/2 - 7/2$	31 012,270					
	$7/2 - 9/2$	31 011,915	31 011,856	+ 0,059			
	$15/2 - 15/2$	10 532,335	10 532,346	- 0,011	10 533,564	+ 0,0	- 1,963
$8_{1,8} - 8_{1,7}$	$13/2 - 13/2$	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			
$9_{1,9} - 9_{1,8}$	$17/2 - 17/2$	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			
$10_{1,10} - 10_{1,9}$	$11/2 - 11/2$	14 003,756	14 003,768	- 0,012			
	$19/2 - 19/2$	17 930,415	17 930,418	- 0,003	17 931,687	- 0,003	- 5,267
	$17/2 - 17/2$	17 933,430	17 933,433	- 0,003			
$11_{1,11} - 11_{1,10}$	$15/2 - 15/2$	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	22 280,611	- 0,011	- 7,898
$10_{1,10} - 10_{1,9}$	$19/2 - 19/2$	22 282,296	22 282,300	- 0,004			
	$17/2 - 17/2$	22 281,822	22 281,840	- 0,018			
	$15/2 - 15/2$	22 278,855	22 278,873	- 0,018			
$11_{1,11} - 11_{1,10}$	$23/2 - 23/2$	27 008,752	27 008,746	+ 0,006	27 010,022	- 0,008	- 11,287
	$21/2 - 21/2$	27 011,655	27 011,658	- 0,003			
	$19/2 - 19/2$	27 011,236	27 011,266	- 0,030			
$11_{1,11} - 11_{1,10}$	$17/2 - 17/2$	27 008,333	27 008,340	- 0,007			
	$25/2 - 25/2$	32 064,404	32 064,381	+ 0,023	32 065,643	+ 0,002	- 15,455
	$23/2 - 23/2$	32 067,225	32 067,219	+ 0,006			
$11_{1,11} - 11_{1,10}$	$21/2 - 21/2$	32 066,854	32 066,856	- 0,002			
	$19/2 - 19/2$	32 064,033	32 064,051	- 0,018			

$J \rightarrow J'$	$F \rightarrow F'$	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			
	3/2 - 3/2	13 113,516	13 113,445	+ 0,071			
$1_{1,1} - 2_{1,2}$	5/2 - 7/2	12 152,879	12 152,814	+ 0,065	12 151,543	+ 0,014	+ 0,001
	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			
	1/2 - 1/2	12 156,565	12 156,538	+ 0,027			
	5/2 - 7/2	12 618,037	12 617,986	+ 0,051	12 617,553	+ 0,040	- 0,078
	3/2 - 5/2	12 617,985					
$2_{1,1} - 3_{1,2}$	1/2 - 3/2	12 612,585	12 612,494	+ 0,091			
	5/2 - 5/2	12 612,977	12 612,864	+ 0,113			
	3/2 - 3/2	12 621,599	12 621,626	- 0,027			
	1/2 - 1/2	12 617,645	12 617,674	- 0,029			
$2_{1,2} - 3_{1,3}$	7/2 - 9/2	19 664,663	19 664,620	+ 0,043	19 664,144	+ 0,036	- 0,264
	5/2 - 7/2	19 663,395	19 663,320	+ 0,075			
	3/2 - 3/2	19 666,211	19 666,220	- 0,009			
	7/2 - 9/2	18 217,763	18 217,733	+ 0,030		18 217,110	+ 0,052
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	5/2 - 7/2	18 216,495	18 216,422	+ 0,073			- 0,118
	5/2 - 5/2	18 218,831	18 218,778	+ 0,053			
	7/2 - 9/2	18 885,705	18 885,621	+ 0,084	18 885,374	+ 0,064	- 0,258
	5/2 - 7/2	18 885,627					
$3_{1,2} - 4_{1,3}$	3/2 - 5/2	18 884,411	18 884,367	+ 0,044			
	1/2 - 3/2	18 884,488					
	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					
$3_{1,3} - 4_{1,4}$	7/2 - 9/2	26 198,424	26 198,394	+ 0,030			
	5/2 - 7/2	26 198,315					
	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			
$3_{0,3} - 4_{0,4}$	3/2 - 5/2	24 270,984					
	5/2 - 7/2	24 270,460	24 270,425	+ 0,035			
	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			
	3/2 - 5/2	20 109,816	20 109,798	+ 0,018			
$2_{1,2} - 3_{1,3}$	7/2 - 9/2	18 582,863	18 583,008	- 0,145	18 582,269	- 0,133	- 0,118
	1/2 - 3/2	18 582,517					
	5/2 - 7/2	18 581,310	18 581,431	- 0,121			
	3/2 - 5/2	18 580,962					
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	7/2 - 9/2	19 283,945	19 283,840	+ 0,105	19 283,516	+ 0,105	- 0,258
	5/2 - 7/2	19 283,862					
	3/2 - 5/2	19 282,364	19 282,260	+ 0,104			
	1/2 - 3/2	19 282,445					
$3_{1,2} - 4_{1,3}$	9/2 - 11/2	26 791,266	26 791,275	- 0,009	26 790,945	- 0,013	- 0,677
	3/2 - 5/2	26 791,100					
	7/2 - 9/2	26 790,623	26 790,639	- 0,016			
	5/2 - 7/2	26 790,458					
$3_{1,3} - 4_{1,4}$	9/2 - 11/2	24 755,654	24 755,566	+ 0,088	24 755,159	+ 0,082	- 0,376
	7/2 - 9/2	24 755,014	24 754,955	+ 0,059			
	3/2 - 5/2	24 755,195					
	5/2 - 7/2	24 754,549	24 754,448	+ 0,101			
$3_{0,3} - 4_{0,4}$	9/2 - 11/2	25 625,901	25 625,916	- 0,015	25 625,722	- 0,053	- 0,593
	7/2 - 9/2	25 625,791					
	5/2 - 7/2	25 625,097	25 625,188	- 0,091			
	3/2 - 5/2	25 625,207					
$4_{1,4} - 5_{1,5}$	11/2 - 13/2	30 911,881	30 911,840	+ 0,041	30 911,586	+ 0,026	- 0,817
	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
χ	- 0,9074595	$\pm 0,13 \cdot 10^{-5}$	
d_J	- 0,009743	$\pm 0,000176$	MHz
d_{JK}	- 0,1461 ₃₀	$\pm 0,0291$	MHz
d_K	- 0,1969 ₂₆	$\pm 0,0515$	MHz
d_{WJ}	$0,3789_{42} \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,0027 \cdot 10^{-5}$	
d_{WK}	$0,2875_{75} \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,056 \cdot 10^{-4}$	

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 isotopenbedingte Änderung der τ -Werte über die Trägheitsmomente und deren Ableitung nach den Symmetriekoordinaten kaum beeinflusst werden.

Tabelle 7 enthält die Rotationskonstanten sowie den Asymmetrieparameter χ 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.

	<i>A</i> [MHz]	<i>B</i> [MHz]	<i>C</i> [MHz]	χ
CD ₃ ²⁸ SiH ₂ ³⁵ Cl	13 859,719 \pm 0,010	3 486,185 \pm 0,002	2 982,913 \pm 0,002	- 0,90746
CD ₃ ²⁹ SiH ₂ ³⁵ Cl	13 691,181 \pm 8,770	3 481,175 \pm 0,022	2 971,537 \pm 0,014	- 0,90492
CD ₃ ³⁰ SiH ₂ ³⁵ Cl	13 535,748 \pm 5,100	3 476,293 \pm 0,013	2 960,503 \pm 0,009	- 0,90245
CD ₃ ²⁸ SiH ₂ ³⁷ 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>I_a</i> [AME · Å ²]	<i>I_b</i> [AME · Å ²]	<i>I_c</i> [AME · Å ²]
CD ₃ ²⁸ SiH ₂ ³⁵ Cl	36,464 \pm 0,013	144,965 \pm 0,042	169,423 \pm 0,057
CD ₃ ²⁹ SiH ₂ ³⁵ Cl	36,912 \pm 11,9	145,174 \pm 0,464	170,072 \pm 0,405
CD ₃ ³⁰ SiH ₂ ³⁵ Cl	37,336 \pm 7,11	145,378 \pm 0,275	170,706 \pm 0,262
CD ₃ ²⁸ SiH ₂ ³⁷ 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 Zentrifugalverzerrungs- konstanten 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

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

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

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

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

$$W = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_r(\chi) - J^2(J+1)^2 d_J \\ - J(J+1) \langle P_a^2 \rangle d_{JK}^* - \langle P_a^4 \rangle d_K^* - J(J+1) W_0 d_{WJ},$$

Tab. 9. Korrelationsmatrix.

(<i>A</i> + <i>C</i>)/2	1,000							
(<i>A</i> - <i>C</i>)/2	0,997	1,000						
χ	- 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
(<i>A</i> + <i>C</i>)/2	(<i>A</i> - <i>C</i>)/2	χ	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
α	— 0,9074662	$\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$	
d_J	— 0,0099 ₇₇	$\pm 0,00026$	MHz
d_{JK}^*	— 0,05480 ₃	$\pm 0,00034$	MHz
d_K^*	0,0686 ₁₂	$\pm 0,0084$	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

$$W = W_0 - J^2(J+1)^2 \Delta_J - J(J+1) \langle P_z^2 \rangle \Delta_{JK}$$

$$- \langle P_z^4 \rangle \Delta_K$$

$$- 2 \delta_J J(J+1) (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle)$$

$$- 2 \delta_K [\langle P_z^2 \rangle (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle)]$$

$$+ (1 \pm \alpha) (\alpha \mp 3) G$$

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

$$\text{für a) } d_{Si-Cl} = 2,049 \pm 0,013 \text{ Å,}$$

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

Die entsprechenden Winkel gegenüber der Hauptträgheitsachse sind

$$\text{für a) } \Theta = 26^\circ 53',$$

$$\text{für b) } \Theta = 26^\circ 49'.$$

Alle Rechnungen wurden an der Großrechenanlage des Kernforschungs-Zentrums 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					
α	— 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
$(A+C)/2$							
$(A-C)/2$							
α							
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 Kernquadrapolkopplungs-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.* **21a**, 1720 [1966].
¹⁸ V. TYPEK, *Z. Naturforsch.* **26a**, 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. **27a**, 1159–1164 [1972]; eingegangen am 28. April 1972)

Rotational Zeeman-Effect of Perdeuterodimethylsulfid

The rotational Zeeman effect of $(CH_3)_2S$ and $(CD_3)_2S$ has been observed under high resolution. Earlier measurements of BENSON and FLYGARE² on $(CH_3)_2S$ 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)]:

	$(CH_3)_2S$	$(CD_3)_2S$
<i>g_{aa}</i>	$= -0.01921 \pm 0.00029$	-0.01544 ± 0.00024
<i>g_{bb}</i>	$= -0.00002 \pm 0.00014$	$+ 0.00049 \pm 0.00023$
<i>g_{cc}</i>	$= -0.00786 \pm 0.00017$	-0.00731 ± 0.00028
$2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$	$= -4.54 \pm 0.34$	-6.06 ± 0.25
$2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$	$= -2.52 \pm 0.29$	-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 $(CD_3)_2S$, 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 nichtdeuterierten Moleküls, $(CH_3)_2S$, wurde durch zusätzliche Messungen und Auswertungen ergänzt.

Die Rotationsspektren von $(CH_3)_2S$ und einer Reihe von isotopen Formen sind bekannt. Eine *r_s*-Strukturbestimmung liegt vor^{3,4}. Das Rotationspektrum von $(CD_3)_2S$ 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 $(CH_3)_2S$ 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.

$(CH_3)_2S$	$(CD_3)_2S$
<i>A</i> = 17 809,654 MHz	13 590,340 MHz
<i>B</i> = 7 621,110	5 792,518
<i>C</i> = 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 $(CH_3)_2S$ sind zwar infolge der CH_3 -Torsion in engabständige Multipletts auf-