

Mikrowellenspektrum, Rotationskonstanten, Kernquadrupolkopplungskonstanten und r_0 -Struktur von Äthylchlorsilan

V. Typke, M. Dakkouri und W. Zeil *

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1081–1096 [1974]; eingegangen am 27. April 1974)

Microwave Spectrum, Rotational Constants, Nuclear Quadrupole Coupling Constants and r_0 -Structure of Ethylchlorosilane

The MW-spectra of trans- and gauche-rotamers of 5 isotopes of ethylchlorosilane have been measured and partially analyzed. From the analysis rotational constants, centrifugal distortion constants and nuclear quadrupole coupling constants have been obtained. The determination of the r_0 -structure from 30 rotational constants leads to different bond angles C–C–Si for the two conformers. The optimization of the quadrupole coupling constants in the bond axis system on the basis of the r_0 -structure using all information on the ^{35}Cl -species yields the following values: $\chi_{\text{ZZ}} = (-35.5 \pm 0.8)$ MHz, $\eta = -0.25 \pm 0.11$ for the trans-form and $\chi_{\text{ZZ}} = (-36.3 \pm 2.7)$ MHz, $\eta = -0.08 \pm 0.10$ for the gauche-form.

Einleitung

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von Untersuchungen an Chlorsilanen durchgeführt, die zur Aufklärung des noch unzureichend bekannten Charakters der Si–Cl-Bindung beitragen sollen. Ein Überblick über diese Untersuchungen wurde kürzlich von Zeil et al.¹ gegeben. In der vorliegenden Arbeit soll über einige Ergebnisse der Untersuchungen an Äthylchlorsilan (ÄCS) berichtet werden, die aus der Analyse der Mikrowellenspektren gewonnen wurden. Dabei erlaubt ÄCS als interessanter Testfall Aussagen über die Si–Cl-Bindung für zwei verschiedene Symmetrieformen des gleichen Moleküls: in der trans-Form besitzt ÄCS C_s -Symmetrie, in der gauche-Form lediglich C_1 -Symmetrie. Es ist also die Untersuchung des Feldgradiententensors in zwei verschiedenen Symmetrieklassen möglich, und es sollten daher Aussagen im Sinne der Diskussion in ¹ gewonnen werden können. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Isotope und die im folgenden verwendeten Abkürzungen sind:

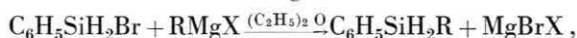
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	ÄCS – N
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$	ÄCS – Cl37
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiD}_2^{35}\text{Cl}$	ÄCS – SiD2
$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	ÄCS – CD2
$\text{CD}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$	ÄCS – CD3

T wird zur Kennzeichnung der trans-Form verwendet, G zur Kennzeichnung der gauche-Form.

* Neue Anschrift: Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle.

Experimentelles

Die für die Synthese der Verbindungen I) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--SiH}_2\text{Cl}$, II) $\text{CD}_3\text{--CH}_2\text{--SiH}_2\text{Cl}$, III) $\text{CH}_3\text{--CD}_2\text{--SiH}_2\text{Cl}$ und IV) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--SiD}_2\text{Cl}$ benötigten Zwischenprodukte wurden nach folgendem Reaktionsschema dargestellt:



wobei R(I, IV) = $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--}$ und X(I, IV) = Br, R(II) = $\text{CD}_3\text{--CH}_2\text{--}$, R(III) = $\text{CH}_3\text{--CD}_2\text{--}$ und X(II, III) = J. Ausgangsprodukt für IV war $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiD}_2\text{Br}$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ wurde zunächst nach einer Literaturvorschrift von McCusker und Reilly² aus Phenylsilan und Brom in Äthylbromid als Lösungsmittel dargestellt. Diese Darstellungsmethode lieferte jedoch nur geringe Mengen an reinem Phenylmonobromsilan. Durch einige Änderungen dieses Verfahrens war es aber schließlich möglich, Ausbeuten zwischen 75% und 95% zu erzielen. Das war für unsere Arbeiten von Bedeutung, da dieses Produkt als Ausgangsverbindung für die Darstellung von zahlreichen deuterierten Silylhalogenderivaten diente. Um die Änderungen präparativer Art zu verdeutlichen, soll im folgenden stellvertretend für die Darstellung der oben genannten Verbindungsreihe die Darstellung von $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--SiD}_2\text{Cl}$ beschrieben werden.

1. Darstellung von Phenylbromsilan- d_2

16,7 g (0.15 Mol) Phenylsilan- d_3 (dargestellt aus 10 g LiAlD_4 und 67 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$) wurden in 250 ml getrocknetem und frisch destilliertem Äthylbromid

Sonderdruckanforderungen an Dr. V. Typke, Abteilung für Physikalische Chemie der Universität, D-7900 Ulm/Donau, Oberer Eselsberg.



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.

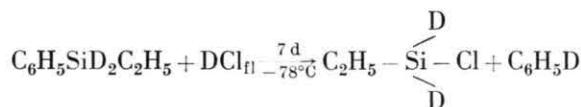
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurden 23,0 g (0,143 Mol) in 100 ml Äthylbromid getrocknetes Brom langsam so dazugetropt, daß jeweils ein Tropfen entfärbt sein muß, bevor der nächste folgt. Dann wurde die Reaktionslösung 1,5 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei DBr entwich. Bei Raumtemperatur wurde eine weitere Stunde lang gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter leichtem Vakuum (~ 600 mm Hg) abgezogen und der Rückstand über eine 50 cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Ausbeute: 24,2 g $C_6H_5SiD_2C_2H_5$ (85,4%), Sdp. $72 - 74^\circ C/17$ mm Hg, $n_D^{20} = 1.5534$.

2. Darstellung von Phenyläthylsilan- d_2

Diese Verbindung wurde aus 23,6 g (0,125 Mol) $C_6H_5SiD_2Br$ und 0,127 Mol Äthylmagnesiumbromid in 250 ml Äther dargestellt. Der Überschuß an C_2H_5MgBr wurde durch Eintropfen von 15 ml D_2O bei $0^\circ C$ zersetzt und danach das Gemisch mit 10-proz. D_2SO_4 in D_2O behandelt. Der über Na_2SO_4 getrocknete und vorher bis zur Neutralität gewaschene Ätherrückstand wurde über eine 50 cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Ausbeute: 13,1 g $C_6H_5SiD_2C_2H_5$ (75,9%), Sdp. $73 - 74^\circ C/30$ mm Hg, $n_D^{20} = 1.5032$.

3. Darstellung von Äthylchlorsilan- d_2



12,0 g (0,087 Mol) $C_6H_5SiD_2C_2H_5$ wurden mit der dreifachen Menge DCl_{fl} 7 Tage bei $-78^\circ C$ gehalten. Nach der Reinigung erhielten wir 5,2 g $C_2H_5SiD_2Cl$ (61,9%).

Eine ausführliche Beschreibung der Darstellungsmethode von Alkylhalogenidsilanen im Sinne der obigen Reaktionsgleichung ist bereits von Fritz und Kummer³ und in leicht modifizierter Form von uns¹ in der Literatur beschrieben worden.

Die in der angegebenen Weise dargestellten Substanzen enthielten zunächst noch einen die spektroskopischen Messungen störenden Anteil an Verunreinigungen. Sie wurden daher vor den Messungen durch fraktionierte Destillation bei $-120^\circ C$ bzw. bei $-80^\circ C$ gereinigt. Hierzu wurde das Probengefäß in Methylcyclohexan getaucht, das mit Trockeneis und flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gekühlt wurde. Die Destillation bei $-80^\circ C$ ergab eine für die meisten Messungen ausreichende Reinheit.

Tab. 1 a. Absorptionslinien aus dem Rotationspektrum von ACS-N T. ν_{exp} sind die gemessenen Frequenzen, ν_{ber} die nach (2) berechneten Multiplikationsschwerpunkte, $\bar{\nu}_{ber}$ die berechneten Linienschwerpunkte der Zentrifugalanalyse, $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{ber} - \bar{\nu}_{exp}$, $t(\Delta\bar{\nu}) = \Delta\bar{\nu}/\sigma(\Delta\bar{\nu})$ gibt an, um wieviel Standardabweichungen $\bar{\nu}_{exp}$ von $\bar{\nu}_{ber}$ abweicht¹⁰. In die Anpassungsrechnungen wurden nur die Übergänge mit $t(\Delta\bar{\nu}) < 2$ einbezogen. ν_{exp} , $\bar{\nu}_{exp}$ und $\bar{\nu}_{ber}$ in GHz, $\Delta\bar{\nu}$ in MHz.

$J_{K-K'} - J'_{K'-K'}$	$2F - 2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{exp}$	$\bar{\nu}_{ber}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$3_{13} - 2_{12}$	9-7	10.617666	10.616938	10.616891	-0.047	-1.76
	3-1					
	7-5					
$3_{03} - 2_{02}$	5-3	10.615857	10.615857	10.615857	0.021	0.74
	9-7					
	7-5					
$3_{12} - 2_{11}$	5-3	10.825767	10.827115	10.827136	0.075	2.41
	3-1					
	9-7					
$4_{14} - 3_{13}$	3-1	11.046041	11.045351	11.045426	0.005	0.19
	5-3					
	7-5					
$4_{04} - 3_{03}$	5-3	11.044472	11.044472	11.044472	-0.036	-1.31
	3-1					
	9-7					
$4_{13} - 3_{12}$	11-9	14.154866	14.154453	14.154458	-0.008	-0.30
	9-7					
	7-5					
$5_{15} - 4_{14}$	11-9	14.430861	14.430665	14.430629	0.219	6.94
	9-7					
	7-5					
$5_{05} - 4_{04}$	11-9	14.725806	14.725806	14.725798	0.011	0.40
	9-7					
	7-5					
$5_{24} - 4_{23}$	13-11	18.029500	18.029365	18.029376	-0.037	-1.41
	11-9					
	9-7					
$5_{23} - 4_{22}$	13-11	18.029054	18.029054	18.029054	0.180	5.91
	11-9					
	9-7					

noch Tab. 1 a

$J_{K-K^+}-J'_{K'-K'^+} 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$\left. \begin{matrix} 11-9 \\ 9-7 \end{matrix} \right\} 18.073378$					
$5_{14}-4_{13}$		18.404955	18.404922	-0.033	-1.34
$6_{16}-5_{15}$	$15-13$	21.225946	21.225778	0.008	0.31
	$\left. \begin{matrix} 13-11 \\ 9-7 \end{matrix} \right\} 21.225741$				
	$11-9$	21.225503			
$6_{06}-5_{05}$		21.622168	21.622217	0.049	1.80
$6_{25}-5_{24}$	$\left. \begin{matrix} 15-13 \\ 9-7 \end{matrix} \right\} 21.658820$	21.658471	21.658450	-0.021	-0.83
	$\left. \begin{matrix} 13-11 \\ 11-9 \end{matrix} \right\} 21.658091$				
$6_{24}-5_{23}$	$\left. \begin{matrix} 15-13 \\ 9-7 \end{matrix} \right\} 21.700060$	21.699713	21.699755	0.042	1.57
	$\left. \begin{matrix} 13-11 \\ 11-9 \end{matrix} \right\} 21.699335$				
$6_{15}-5_{14}$		22.082435	22.082460	0.025	1.00
$7_{17}-6_{16}$		24.759002	24.759018	0.016	0.63
$8_{18}-7_{17}$		28.290299	28.290305	0.011	0.23
$8_{08}-7_{07}$		28.785780	28.785746	-0.034	-1.26
$8_{27}-7_{26}$	$\left. \begin{matrix} 19-17 \\ 13-11 \end{matrix} \right\} 28.870437$	28.870298	28.870291	-0.007	-0.30
	$\left. \begin{matrix} 17-15 \\ 15-13 \end{matrix} \right\} 28.870143$				
$8_{26}-7_{25}$		28.968923	28.968943	0.020	0.80
$8_{17}-7_{16}$		29.431340	29.431362	0.022	0.87
$9_{19}-8_{18}$		31.819438	31.819427	-0.011	-0.44
$9_{09}-8_{08}$		32.354385	32.354396	0.011	0.45
$9_{28}-8_{27}$		32.473845	32.473861	0.016	0.67
$9_{27}-8_{26}$		32.614215	32.614204	-0.011	-0.56
$9_{18}-8_{17}$		33.101997	33.101964	-0.033	-1.59
$10_{1,10}-9_{19}$		35.346203	35.346188	-0.015	-0.81
$10_{0,10}-9_{09}$		35.913120	35.913135	0.015	0.70

Tab. 1 b. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von ÄCS-C137 T.
Vergleiche Tabelle 1 a.

$J_{K-K^+}-J'_{K'-K'^+} 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$5_{15}-4_{14}$		17.296766	17.296757	-0.009	-0.44
$5_{05}-4_{04}$		17.622581	17.622591	0.010	0.41
$5_{14}-4_{13}$		17.982516	17.982620	0.104	2.76
$6_{16}-5_{15}$		20.753127	20.753112	-0.015	-0.64
$6_{06}-5_{05}$		21.135026	21.135061	0.035	1.35
$6_{25}-5_{24}$	$\left. \begin{matrix} 15-13 \\ 9-7 \end{matrix} \right\} 21.168851$	21.168605	21.168562	-0.043	-1.71
	$\left. \begin{matrix} 13-11 \\ 11-9 \end{matrix} \right\} 21.168339$				
$6_{24}-5_{23}$	$\left. \begin{matrix} 15-13 \\ 9-7 \end{matrix} \right\} 21.206863$	21.206617	21.206696	0.079	2.43
	$\left. \begin{matrix} 13-11 \\ 11-9 \end{matrix} \right\} 21.206350$				
$6_{15}-5_{14}$		21.575929	21.575951	0.022	1.12
$7_{17}-6_{16}$		24.207841	24.207882	0.041	1.66
$7_{07}-6_{06}$		24.641021	24.641027	0.006	0.25
$7_{26}-6_{25}$	$\left. \begin{matrix} 17-15 \\ 11-9 \end{matrix} \right\} 24.693926$	24.693793	24.693771	-0.022	-0.83
	$\left. \begin{matrix} 15-13 \\ 13-11 \end{matrix} \right\} 24.693645$				
$7_{25}-6_{24}$		24.754495	24.754676	0.181	5.49
$7_{16}-6_{15}$		25.167517	25.167491	-0.026	-1.07
$8_{18}-7_{17}$		27.660866	27.660844	-0.022	-1.32
$8_{08}-7_{07}$		28.139504	28.139498	-0.006	-0.28
$8_{27}-7_{26}$		28.217653	28.217650	-0.003	-0.12
$8_{36}-7_{35}$	$\left. \begin{matrix} 17-15 \\ 15-13 \end{matrix} \right\} 28.243611$	28.243848	28.243870	0.022	1.58
$8_{26}-7_{25}$		28.308752	28.308759	0.007	0.47
$8_{17}-7_{16}$		28.756898	28.756900	0.002	0.15

Tab. 1 c. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von $\ddot{\text{A}}\text{CS-SiD2 T}$.
Vergleiche Tabelle 1 a.

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+}$	$2F - 2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
5 ₁₅ –4 ₁₄	13–11	17.448783	17.448497	17.448512	0.015	1.15
	11–9	17.448447				
	7–5					
	9–7	17.447934				
5 ₀₅ –4 ₀₄	13–11	17.792672	17.792553	17.792551	–0.002	–0.14
	11–9					
	9–7	17.792269				
	7–5					
5 ₂₄ –4 ₂₃	13–11	17.821189	17.820533	17.820505	–0.028	–1.73
	7–5					
	11–9	17.819833				
	9–7					
5 ₂₃ –4 ₂₂	13–11	17.852322	17.851600	17.851775	0.175	8.26
	7–5					
5 ₁₄ –4 ₁₃			18.185518	18.185507	–0.011	–0.76
6 ₁₆ –5 ₁₅			20.934187	20.934009	–0.187	7.86
6 ₀₆ –5 ₀₅			21.333901	21.333884	–0.017	–0.95
6 ₂₅ –5 ₂₄	15–13	21.381970	21.381638	21.381653	0.015	0.97
	9–7					
	13–11	21.381277				
	11–9					
6 ₂₄ –5 ₂₃	15–13	21.436463	21.436145	21.436268	0.123	5.80
	9–7					
	13–11	21.435798				
	11–9					
6 ₁₅ –5 ₁₄			21.818009	21.818033	0.024	1.49
7 ₁₇ –6 ₁₆			24.417296	24.417305	0.009	0.55
7 ₀₇ –6 ₀₆			24.866023	24.866022	–0.001	–0.07
7 ₂₆ –6 ₂₅	17–15	24.941479	24.941284	24.941192	–0.092	–4.06
	11–9					
	15–13	24.941068				
	13–11					
7 ₂₅ –6 ₂₄	17–15	25.028483	25.028315	25.028298	–0.017	–1.01
	11–9					
	15–13	25.028128				
	13–11					
7 ₁₆ –6 ₁₅			25.447947	25.447968	0.021	1.24

noch Tab. 1 c

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+}$	$2F - 2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
8 ₁₈ –7 ₁₇			27.898120	27.898110	–0.010	–0.81
8 ₀₈ –7 ₀₇			28.387657	28.387660	0.003	0.23
8 ₂₇ –7 ₂₆	19–17	28.498962	28.498846	28.498856	0.010	0.74
	13–11					
	17–15	28.498715				
	15–13					
8 ₂₆ –7 ₂₅			28.628886	28.628893	0.007	0.53
8 ₁₇ –7 ₁₆			29.074822	29.074801	–0.021	–1.77

Tab. 1 d. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von $\ddot{\text{A}}\text{CS-CD2 T}$.
Vergleiche Tabelle 1 a.

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+}$	$2F - 2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
5 ₁₅ –4 ₁₄			17.331889	17.332000	0.111	4.55
5 ₀₅ –4 ₀₄	13–11	17.681025	17.680902	17.680918	0.016	1.13
	11–9					
	9–7	17.680613				
	7–5					
5 ₂₄ –4 ₂₃	13–11	17.708333	17.707704	17.707706	0.002	0.16
	7–5					
	11–9	17.707033				
	9–7					
5 ₂₃ –4 ₂₂	13–11	17.738156	17.737545	17.737641	0.096	5.24
	7–5					
	11–9	17.736894				
	9–7					
5 ₁₄ –4 ₁₃			18.076685	18.076681	–0.004	–0.35
6 ₁₆ –5 ₁₅			20.794403	20.794351	–0.052	–2.33
6 ₀₆ –5 ₀₅			21.200636	21.200645	0.009	0.63
6 ₂₅ –5 ₂₄	15–13	21.246821	21.246440	21.246420	–0.020	–1.43
	9–7					
	13–11	21.246027				
	11–9					
6 ₂₄ –5 ₂₃	15–13	21.299003	21.298663	21.298715	0.052	2.83
	9–7					
	13–11	21.298294				
	11–9					

noch Tab. 1 d

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+} \ 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$6_{15}-5_{14}$		21.687664	21.687659	-0.005	-0.39
$7_{17}-6_{16}$		24.254588	24.254578	-0.010	-0.81
$7_{07}-6_{06}$		24.711554	24.711543	-0.011	-0.75
$7_{26}-6_{25}$	$\left. \begin{array}{l} 17-15 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	24.783769	24.783573	0.019	1.35
	$\left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 13-11 \end{array} \right\}$	24.783355			
$7_{25}-6_{24}$	$\left. \begin{array}{l} 17-15 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	24.867190	24.867031	-0.007	-0.49
	$\left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 13-11 \end{array} \right\}$	24.866866			
$7_{16}-6_{15}$		25.296163	25.296173	0.010	0.68
$8_{18}-7_{17}$		27.712404	27.712396	-0.008	-0.86
$8_{08}-7_{07}$		28.212317	28.212336	0.019	1.59
$8_{27}-7_{26}$	$\left. \begin{array}{l} 19-17 \\ 13-11 \end{array} \right\}$	28.319105	28.318968	-0.006	-0.51
	$\left. \begin{array}{l} 17-15 \\ 15-13 \end{array} \right\}$	28.318828			
$8_{26}-7_{25}$		28.443579	28.443597	0.018	1.69
$8_{17}-7_{16}$		28.901759	28.901739	-0.020	-1.90

Tab. 1 e. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum vom ACS-CD3 T;
vgl. Tabelle 1 a.

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+} \ 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$3_{13}-2_{12}$	$\left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 3-1 \end{array} \right\}$	9.590981	9.590180	9.590231	0.051 2.63
	$\left. \begin{array}{l} 7-5 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	9.589379			
$3_{03}-2_{02}$	$\left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	9.759938	9.759644	9.759639	-0.005 -0.32
	$\left. \begin{array}{l} 5-3 \\ 3-1 \end{array} \right\}$	9.758402			
$5_{15}-4_{14}$		15.980940	15.980958	0.018	1.37
$5_{05}-4_{04}$	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	16.255129	16.254994	16.254981	-0.013 -0.96
	$\left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	16.254689			

noch Tab. 1 e

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+} \ 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$5_{24}-4_{23}$	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	16.270354	16.269721	16.269781	0.060 3.10
	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	16.269047			
$5_{23}-4_{22}$	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	16.286809	16.286145	16.286289	0.144 7.44
	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	16.285438			
$5_{14}-4_{13}$		16.554595	16.554855	0.260	9.32
$6_{16}-5_{15}$		19.174913	19.174901	-0.012	-0.86
$6_{06}-5_{05}$		19.496804	19.496857	0.053	2.74
$6_{25}-5_{24}$	$\left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	19.522554	19.522166	19.522154	-0.012 -0.80
	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	19.521746			
$6_{24}-5_{23}$	$\left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	19.551328	19.550993	19.551014	0.021 1.47
	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	19.550629			
$6_{15}-5_{14}$		19.863199	19.863395	0.196	7.23
$7_{17}-6_{16}$		22.367673	22.367651	-0.022	-1.46
$7_{07}-6_{06}$		22.733790	22.733803	0.013	0.91
$7_{26}-6_{25}$	$\left. \begin{array}{l} 17-15 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	22.773848	22.773678	22.773665	-0.013 -0.91
	$\left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 13-11 \end{array} \right\}$	22.773489			
$8_{18}-7_{17}$		25.559015	25.559038	0.023	1.60
$8_{08}-7_{07}$		25.965052	25.965059	0.007	0.47
$8_{27}-7_{26}$	$\left. \begin{array}{l} 19-17 \\ 13-11 \end{array} \right\}$	26.024291	26.024159	26.024170	0.011 0.83
	$\left. \begin{array}{l} 17-15 \\ 15-13 \end{array} \right\}$	26.024012			
$8_{26}-7_{25}$		26.093165	26.093160	-0.005	-0.33
$8_{17}-7_{16}$		26.476042	26.476140	0.098	3.83
$9_{19}-8_{18}$		28.748911	28.748905	-0.006	-0.71
$9_{09}-8_{08}$		29.189918	29.189911	-0.007	-0.68
$9_{28}-8_{27}$		29.273435	29.273528	0.093	4.08
$9_{27}-8_{26}$		29.371757	29.371755	-0.002	-0.23

Tab. 2 a. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von ÄCS-N G;
vgl. Tabelle 1 a.

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+}$	$2F-2F'$	r_{exp}	\bar{r}_{exp}	\bar{r}_{ber}	$\Delta\bar{r}$	$t(\Delta\bar{r})$
$2_{12} - 1_{11}$	$7-5$ $5-3$	8.837223 8.834982	8.836387	8.836238	-0.149	8.15
$2_{02} - 1_{01}$	$7-5$ $1-1$ } $5-3$ $3-1$ } $5-5$ }	9.299199 9.298874 9.296630 9.300702	9.298907	9.298901	-0.006	-0.47
$2_{11} - 1_{10}$	$7-5$ $5-3$ $5-5$ } $1-1$ }	9.839354 9.837095 9.841445	9.839085	9.839180	0.095	5.19
$3_{13} - 2_{12}$	$9-7$ $7-5$ } $3-1$ } $5-3$	13.231327 13.230628 13.229862	13.230895	13.230916	0.021	1.61
$3_{03} - 2_{02}$	$9-7$ $7-5$ } $3-1$ } $5-3$	13.853154 13.852704 13.852272	13.852878	13.852864	-0.014	-1.11
$3_{21} - 2_{20}$	$9-7$ $7-5$	14.160459 14.158642	14.159972	14.160139	0.167	9.66
$3_{12} - 2_{11}$	$9-7$ } $5-3$ } $7-5$	14.733411 14.732781	14.733266	14.733351	0.085	4.78
$4_{14} - 3_{13}$	$11-9$ $9-7$ } $5-3$ } $7-5$	17.600294 17.599925 17.599490	17.600026	17.600018	-0.008	-0.60
$4_{04} - 3_{03}$	$11-9$ } $5-3$ } $9-7$ } $7-5$ }	18.300901 18.300255	18.300620	18.300627	0.007	0.54
$4_{23} - 3_{22}$	$11-9$ $9-7$ $7-5$ $5-3$	18.645504 18.644535 18.644847 18.645841	18.645145	18.645125	-0.020	-1.49
$4_{22} - 3_{21}$	$11-9$ $9-7$	19.019279 19.018962	19.019192	19.019252	0.060	3.47

noch Tab. 2 a

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+}$	$2F-2F'$	r_{exp}	\bar{r}_{exp}	\bar{r}_{ber}	$\Delta\bar{r}$	$t(\Delta\bar{r})$
$4_{13} - 3_{12}$	$11-9$ $7-5$ } $9-7$ $5-3$ }	19.594416 19.594042 19.594758	19.594344	19.594363	0.019	1.40
$15_{3,12} - 15_{3,13}$	$33-33$ $31-31$ $29-29$ $27-27$	16.613808 16.617229 16.616907 16.613503	16.615371	16.615377	0.006	0.64
$16_{3,13} - 16_{3,14}$	$35-35$ $33-33$ $31-31$ $29-29$	20.868686 20.872215 20.871904 20.868369	20.870303	20.870312	0.009	0.80
$19_{4,15} - 19_{4,16}$	$41-41$ $35-35$ } $39-39$ } $37-37$ }	16.396173 16.398952	16.397562	16.397545	-0.017	-1.81
$20_{4,16} - 20_{4,17}$	$43-43$ $37-37$ } $41-41$ } $39-39$ }	20.845312 20.848228	20.846770	20.846778	0.008	1.08
$7_{25} - 7_{16}$	$17-17$ $11-11$ } $15-15$ } $13-13$ }	12.352633 12.353615	12.353124	12.353145	0.021	1.49
$8_{26} - 8_{17}$	$19-19$ $13-13$ } $17-17$ } $15-15$ }	13.079418 13.081064	13.080241	13.080247	0.006	0.43
$9_{27} - 9_{18}$	$21-21$ $19-19$ $17-17$ $15-15$	14.366658 14.368897 14.368607 14.366337	14.367642	14.367663	0.021	1.47
$10_{28} - 10_{19}$	$23-23$ $21-21$ $19-19$ $17-17$	16.259355 16.262209 16.261869 16.258955	16.260618	16.260623	0.005	0.36
$11_{29} - 11_{1,10}$	$25-25$ $23-23$ $21-21$ $19-19$	18.762731 18.766016 18.766619 18.762314	18.764188	18.764178	-0.010	-0.71

noch Tab. 2 a

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K^+} + 2 F - 2 F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$12_{2,10} - 12_{1,11}$	27-27 25-25 23-23 21-21	21.826735 21.830390 21.829973 21.826344	21.828376	21.828376	0. 0.
$8_{17} - 8_{08}$	19-19 17-17 15-15 13-13	17.916179 17.921765 17.920770 17.915194	17.918535	17.918514	-0.021 -1.75
$7_{34} - 7_{25}$	17-17 11-11 15-15 13-13	21.748240 21.747076	21.747699	21.747703	0.004 0.35
$8_{35} - 8_{26}$	19-19 13-13 17-17 15-15	20.709625 20.708414	20.709020	20.709003	-0.017 -1.34
$9_{36} - 9_{27}$	21-21 15-15 19-19 17-17	19.701857 19.700883	19.701370	19.701369	-0.001 -0.10
$10_{37} - 10_{28}$	23-23 17-17 21-21 19-19	18.893486 18.892932	18.893209	18.893218	0.009 0.66
$11_{38} - 11_{29}$		18.447358	18.447401	0.043	2.61
$12_{39} - 12_{2,10}$	27-27 21-21 25-25 23-23	18.500244 18.500724	18.500484	18.500481	-0.003 -0.23
$13_{3,10} - 13_{2,11}$	29-29 23-23 27-27 25-25	19.154479 19.155512	19.154996	19.154984	-0.012 -0.91
$14_{3,11} - 14_{2,12}$	31-31 25-25 29-29 27-27	20.478675 20.480251	20.479463	20.479466	0.003 0.28
$15_{3,12} - 15_{2,13}$	33-33 27-27 31-31 29-29	22.504415 22.506450	22.505433	22.505353	-0.080 -4.24

Tab. 2 b. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von $\ddot{\text{A}}\text{CS-Cl37 G}$;
vgl. Tabelle 1 a.

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K^+} + 2 F - 2 F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$4_{14} - 3_{13}$		17.241838	17.241839	0.001	0.10
$4_{04} - 3_{03}$	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	17.929068	17.928915	17.928917	0.002 0.18
	$\left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	17.928701			
$4_{23} - 3_{22}$	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	18.253601	18.253235	18.253080	-0.155 -9.87
	$\left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	18.252869			
$4_{22} - 3_{21}$		18.605158	18.605073	-0.085	-5.41
$4_{13} - 3_{12}$		19.174480	19.174343	-0.137	-8.44
$5_{15} - 4_{14}$		21.494791	21.494710	0.019	1.49
$5_{05} - 4_{04}$	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	22.178168	22.177966	22.177947	-0.019 -1.54
	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	22.177727			
$5_{24} - 4_{23}$	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	22.770891	22.770692	22.770599	-0.093 -6.29
	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	22.770480			
$5_{33} - 4_{32}$	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	22.960478	22.960176	22.960043	-0.133 -7.36
	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	22.959874			
$5_{32} - 4_{31}$	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	22.995827	22.995496	22.995497	0.001 0.13
	$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	22.995165			
$5_{23} - 4_{22}$		23.442960	23.442940	-0.020	-1.68
$5_{14} - 4_{13}$		23.887343	23.887358	0.015	1.27
$6_{06} - 5_{05}$	$\left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	26.325020	26.324809	26.324811	0.002 0.27
	$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	26.324574			
$10_{37} - 10_{28}$	$\left. \begin{array}{l} 23-23 \\ 17-17 \end{array} \right\}$	18.997269	18.997077	18.996974	-0.103 -3.05
	$\left. \begin{array}{l} 21-21 \\ 19-19 \end{array} \right\}$	18.996882			

noch Tab. 2 b

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+} 2F - 2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$13_{3,10} - 13_{2,11} \left. \begin{array}{l} 29-29 \\ 23-23 \end{array} \right\}$	18.961383	18.961675	18.961671	-0.004	-0.52
$\left. \begin{array}{l} 27-27 \\ 25-25 \end{array} \right\}$	18.961967				
$14_{3,11} - 14_{2,12} \left. \begin{array}{l} 31-31 \\ 25-25 \end{array} \right\}$	20.118799	20.119354	20.119359	0.005	0.51
$\left. \begin{array}{l} 29-29 \\ 27-27 \end{array} \right\}$	20.119910				
$15_{3,12} - 15_{2,13} \left. \begin{array}{l} 33-33 \\ 27-27 \end{array} \right\}$	21.952505	21.953248	21.953191	-0.057	-3.39
$\left. \begin{array}{l} 31-31 \\ 29-29 \end{array} \right\}$	21.953998				
$16_{3,13} - 16_{2,14} \left. \begin{array}{l} 35-35 \\ 29-29 \end{array} \right\}$	24.458338	24.459251	24.459249	-0.002	-0.18
$\left. \begin{array}{l} 33-33 \\ 31-31 \end{array} \right\}$	24.460165				
$17_{3,14} - 17_{2,15} \left. \begin{array}{l} 37-37 \\ 31-31 \end{array} \right\}$	27.580234	27.581255	27.581256	0.001	0.21
$\left. \begin{array}{l} 35-35 \\ 33-33 \end{array} \right\}$	27.582276				
$16_{4,12} - 16_{3,13}$		24.547445	24.547443	-0.002	-0.48
$18_{4,14} - 18_{3,15} \left. \begin{array}{l} 39-39 \\ 33-33 \end{array} \right\}$	24.705221	24.705446	24.705452	0.006	0.67
$\left. \begin{array}{l} 37-37 \\ 35-35 \end{array} \right\}$	24.705671				
$19_{4,15} - 19_{3,16} \left. \begin{array}{l} 41-41 \\ 35-35 \end{array} \right\}$	25.834566	25.834977	25.834972	-0.005	-0.49
$\left. \begin{array}{l} 39-39 \\ 37-37 \end{array} \right\}$	25.835388				
$20_{4,16} - 20_{3,17} \left. \begin{array}{l} 43-43 \\ 37-37 \end{array} \right\}$	27.721646	27.722194	27.722194	0.	0.
$\left. \begin{array}{l} 41-41 \\ 39-39 \end{array} \right\}$	27.722742				

Tab. 2 c. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von ÄCS-SiD2 G;
vgl. Tabelle 1 a.

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+} 2F - 2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$4_{14} - 3_{13} \left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	17.190533	17.190320	17.190276	-0.044	-1.51
$\left. \begin{array}{l} 7-5 \end{array} \right\}$	17.189771				
$4_{04} - 3_{03} \left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	17.847162	17.846840	17.846879	0.039	1.35
$\left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	17.846434				
$4_{23} - 3_{22} \left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	18.263896	18.263478	18.263442	-0.036	-1.25
$\left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	18.263060				
$4_{22} - 3_{21}$		18.716481	18.716579	0.098	2.72
$4_{13} - 3_{12}$		19.218696	19.218724	0.028	0.96
$5_{15} - 4_{14}$		21.415632	21.415650	0.018	0.59
$5_{05} - 4_{04} \left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	22.026430	22.026092	22.026093	0.001	0.04
$\left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	22.025703				
$6_{16} - 5_{15}$		25.605415	25.605433	0.018	0.75
$6_{06} - 5_{05} \left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	26.105032	26.104685	26.104660	-0.025	-1.05
$\left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	26.104302				
$11_{38} - 11_{29} \left. \begin{array}{l} 25-25 \\ 19-19 \end{array} \right\}$	15.638889	15.639149	15.639134	-0.015	-0.51
$\left. \begin{array}{l} 23-23 \\ 21-21 \end{array} \right\}$	15.639408				
$12_{39} - 12_{2,10} \left. \begin{array}{l} 27-27 \\ 21-21 \end{array} \right\}$	16.345185	16.345777	16.345770	-0.007	-0.24
$\left. \begin{array}{l} 25-25 \\ 23-23 \end{array} \right\}$	16.346369				
$13_{3,10} - 13_{2,11} \left. \begin{array}{l} 29-29 \\ 23-23 \end{array} \right\}$	17.745855	17.746762	17.746748	-0.014	-0.50
$\left. \begin{array}{l} 27-27 \\ 25-25 \end{array} \right\}$	17.747669				
$14_{3,11} - 14_{2,12} \left. \begin{array}{l} 31-31 \\ 25-25 \end{array} \right\}$	19.863632	19.864776	19.864791	0.015	0.61
$\left. \begin{array}{l} 29-29 \\ 27-27 \end{array} \right\}$	19.865921				

noch Tab. 2 c

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+}$	$2 F - 2 F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$16_{3,13} - 16_{2,14}$	$35-35$	26.018646	26.020096	26.020092	-0.004	-0.46
	$29-29$					
	$33-33$					
	$31-31$					
$13_{4,9} - 13_{3,10}$	$29-29$	21.803536	21.803115	21.803085	-0.030	-1.27
	$23-23$					
	$27-27$					
	$25-25$					
$14_{4,10} - 14_{3,11}$	$31-31$	20.893158	20.892964	20.892975	0.011	0.40
	$25-25$					
	$29-29$					
	$27-27$					
$15_{4,11} - 15_{3,12}$			20.499396	20.499443	0.047	1.59
$16_{4,12} - 16_{3,13}$	$35-35$	20.768077	20.768341	20.768378	0.037	1.24
	$29-29$					
	$33-33$					
	$31-31$					
$17_{4,13} - 17_{3,14}$	$37-37$	21.794396	21.794920	21.794878	-0.042	-1.50
	$31-31$					
	$35-35$					
	$33-33$					
$19_{4,15} - 19_{3,16}$	$41-41$	26.224071	26.225087	26.225096	0.009	0.77
	$35-35$					
	$39-39$					
	$37-37$					
$17_{5,12} - 17_{4,13}$	$37-37$	27.789785	27.789300	27.789301	0.001	0.06
	$31-31$					
	$35-35$					
	$33-33$					
$18_{5,13} - 18_{4,14}$	$39-39$	26.409768	26.409422	26.409438	0.016	0.60
	$33-33$					
	$37-37$					
	$35-35$					
$19_{5,14} - 19_{4,15}$	$41-41$	25.516290	25.516169	25.516141	-0.028	-1.30
	$35-35$					
	$39-39$					
	$37-37$					
$20_{5,15} - 20_{4,16}$			25.292315	25.292190	-0.125	-2.81

Tab. 2 d. Rotationslinien aus dem Absorptionsspektrum von ACS-CD2 G;
vgl. Tabelle 1 a.

$J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+}$	$2 F - 2 F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$4_{14} - 3_{13}$	$11-9$	16.940009	16.939761	16.939775	0.014	0.73
	$9-7$	16.939670				
	$5-3$					
	$7-5$	16.939244				
$4_{04} - 3_{03}$	$11-9$	17.580032	17.579800	17.579811	0.011	0.59
	$5-3$					
	$9-7$	17.579483				
	$7-5$					
$4_{23} - 3_{22}$	$11-9$	17.871562	17.871157	17.871128	-0.029	-1.57
	$9-7$	17.870525				
	$9-9$					
	$7-5$	17.870810				
	$7-7$					
	$5-3$	17.871862				
	$5-5$					
$4_{22} - 3_{21}$	$11-9$	18.187590	18.187482	18.187470	-0.012	-0.65
	$9-7$	18.187191				
	$7-7$					
	$5-5$					
$4_{13} - 3_{12}$	$11-9$	18.721990	18.721914	18.721856	-0.058	-2.58
	$7-5$	18.721600				
	$9-7$					
$5_{15} - 4_{14}$			21.122711	21.122783	0.072	3.25
$5_{05} - 4_{04}$	$13-11$	21.764133	21.763848	21.763877	0.029	1.53
	$7-5$					
	$11-9$	21.763517				
	$9-7$					
$6_{16} - 5_{15}$			25.278240	25.278271	0.031	1.58
$6_{06} - 5_{05}$	$15-13$	25.853935	25.853634	25.853614	-0.020	-1.02
	$9-7$					
	$13-11$	25.853300				
	$11-9$					
$6_{25} - 5_{24}$	$15-13$	26.697868	26.697678	26.697626	-0.052	-2.39
	$9-7$					
	$13-11$	26.697476				
	$11-9$					
$6_{24} - 5_{23}$			27.685330	27.685330	0.	0.

noch Tab. 2 d

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+} \quad 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$6_{15} - 5_{14} \quad \left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	27.882851	27.882707	27.882679	-0.028	-1.43
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	27.882563				
$7_{17} - 6_{16}$		29.406725	29.406722	-0.003	-0.17
$7_{07} - 6_{06} \quad \left. \begin{array}{l} 17-15 \\ 11-9 \end{array} \right\}$	29.876525	29.876273	29.876279	0.006	0.34
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 15-13 \\ 13-11 \end{array} \right\}$	29.875998				
$10_{37} - 10_{28} \quad \left. \begin{array}{l} 23-23 \\ 17-17 \end{array} \right\}$	18.094566	18.094283	18.094298	0.015	0.89
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 21-21 \\ 19-19 \end{array} \right\}$	18.094001				
$11_{38} - 11_{29}$		17.565737	17.565732	-0.005	-0.28
$12_{39} - 12_{2,10}$		17.446250	17.446264	0.014	0.74
$13_{3,10} - 13_{2,11} \quad \left. \begin{array}{l} 29-29 \\ 23-23 \end{array} \right\}$	17.834735	17.835114	17.835111	-0.003	-0.17
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 27-27 \\ 25-25 \end{array} \right\}$	17.835494				
$14_{3,11} - 14_{2,12} \quad \left. \begin{array}{l} 31-31 \\ 25-25 \end{array} \right\}$	18.802055	18.802700	18.802674	-0.026	-1.44
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 29-29 \\ 27-27 \end{array} \right\}$	18.803346				
$15_{3,12} - 15_{2,13} \quad \left. \begin{array}{l} 33-33 \\ 27-27 \end{array} \right\}$	20.388993	20.389861	20.389876	0.015	0.90
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 31-31 \\ 29-29 \end{array} \right\}$	20.390729				
$17_{3,14} - 17_{2,15} \quad \left. \begin{array}{l} 37-37 \\ 31-31 \end{array} \right\}$	25.396190	25.397417	25.397436	0.019	1.15
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 35-35 \\ 33-33 \end{array} \right\}$	25.398645				
$18_{3,15} - 18_{2,16} \quad \left. \begin{array}{l} 39-39 \\ 33-33 \end{array} \right\}$	28.686226	28.687523	28.687512	-0.011	-1.17
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 37-37 \\ 35-35 \end{array} \right\}$	28.688820				
$12_{48} - 12_{39} \quad \left. \begin{array}{l} 27-27 \\ 21-21 \end{array} \right\}$	27.992037	27.991490	27.991499	0.009	0.82
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 25-25 \\ 23-23 \end{array} \right\}$	27.990943				

noch Tab. 2 d

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+} \quad 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$13_{49} - 13_{3,10} \quad \left. \begin{array}{l} 29-29 \\ 23-23 \end{array} \right\}$	26.669774	26.669252	26.669229	-0.023	-1.43
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 27-27 \\ 25-25 \end{array} \right\}$	26.668730				
$21_{5,16} - 21_{4,17} \quad \left. \begin{array}{l} 45-45 \\ 39-39 \end{array} \right\}$	29.034203	29.033991	29.034009	0.018	1.33
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 43-43 \\ 41-41 \end{array} \right\}$	29.033778				
$22_{5,17} - 22_{4,18}$		28.452753	28.452745	-0.008	-0.48
$23_{5,18} - 23_{4,19} \quad \left. \begin{array}{l} 49-49 \\ 43-43 \end{array} \right\}$	28.511382	28.511497	28.511486	-0.011	-0.62
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 47-47 \\ 45-45 \end{array} \right\}$	28.511611				
$24_{5,19} - 24_{4,20} \quad \left. \begin{array}{l} 51-51 \\ 45-45 \end{array} \right\}$	29.292121	29.292500	29.292504	0.004	0.43
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 49-49 \\ 47-47 \end{array} \right\}$	29.292879				

Tab. 2 e. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von ÄCS-CD3 G;
vgl. Tabelle 1 a.

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+} \quad 2F-2F'$	ν_{exp}	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$4_{14} - 3_{13}$		16.186843	16.186841	-0.002	-0.10
$4_{04} - 3_{03} \quad \left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	16.822335	16.822020	16.822015	-0.005	-0.31
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	16.821640				
$4_{23} - 3_{22} \quad \left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 5-3 \end{array} \right\}$	17.133229	17.132961	17.132888	-0.073	3.21
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 9-7 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	17.132629				
$4_{22} - 3_{21}$		17.470478	17.470484	0.006	0.41
$4_{13} - 3_{12}$		17.992581	17.992438	-0.143	6.29
$5_{15} - 4_{14}$		20.178427	20.178525	0.098	4.51
$5_{05} - 4_{04} \quad \left. \begin{array}{l} 13-11 \\ 7-5 \end{array} \right\}$	20.805698	20.805350	20.805351	0.001	0.05
$\quad \quad \left. \begin{array}{l} 11-9 \\ 9-7 \end{array} \right\}$	20.804962				

noch Tab. 2 e

$J_{K-K+}-J'_{K'-K'+2F-2F'}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$17_{4,13}-17_{3,14}$	22.116017	22.115988	-0.029	-1.80
$18_{4,14}-18_{3,15}$	22.650022	22.650012	-0.010	-0.69
$19_{4,15}-19_{3,16}$	23.873290	23.873304	0.014	1.49
$19_{5,14}-19_{4,15}$	29.532407	29.532406	-0.001	-0.18
$20_{6,15}-20_{4,16}$	28.265716	28.265522	-0.194	-6.98

Die Messung der Rotationsspektren erfolgte an den Spektrographen, die in ¹ bereits beschrieben wurden. Die Temperatur des Kühlmittels betrug während der Messungen etwa -72°C , der Druck in der Meßzelle 5–10mTorr.

Meßergebnisse und Auswertung

In den Tab. 1 a–e sind die zugeordneten und gemessenen Rotationsübergänge für die Isotope der trans-Form zusammengefaßt, die Tab. 2 a–e enthalten die Übergänge der gauche-Form. Zur Analyse wurden die Schwerpunkte der NQHS-Multipletts nach Rudolph ⁴ als intensitätsgewichtete Mittelwerte der Multiplett Komponenten berechnet. Das Verfahren wurde für ÄCS etwas modifiziert, da einerseits nicht alle Multiplett Komponenten aufgelöst und andererseits auch einzelne Komponenten wegen Stör Linien nicht gemessen werden konnten. Die Schwerpunkte wurden daher nach der folgenden Formel ermittelt:

$$\bar{\nu} = [\sum_i w_i (\nu_i^{\text{exp}} + \delta\nu_i)] / \sum_i w_i. \quad (1)$$

Die Summation erstreckt sich über alle gemessenen Komponenten; $\delta\nu_i = \bar{\nu} - \nu_i$ wurde mit dem Pro-

noch Tab. 2 e

$J_{K-K+}-J'_{K'-K'+2F-2F'}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\Delta\bar{\nu}$	$t(\Delta\bar{\nu})$
$5_{34}-4_{23}$	21.372209	21.372199	-0.010	-0.68
$5_{23}-4_{22}$	22.015540	22.015561	0.021	1.30
$5_{14}-4_{13}$	22.412869	22.412857	-0.012	-0.75
$8_{35}-8_{26}$	18.829291	18.829303	0.012	1.14
$9_{36}-9_{27}$	17.913937	17.913915	-0.022	-1.39
$10_{37}-10_{28}$	17.176603	17.176588	-0.015	-0.97
$11_{38}-11_{29}$	16.764762	16.764784	0.022	1.31
$12_{39}-12_{30}$	16.802481	16.802487	0.006	0.35
$13_{3,10}-13_{2,11}$	17.383005	17.383010	0.005	0.31
$14_{3,11}-14_{2,12}$	18.569080	18.569014	-0.066	-2.77
$15_{3,12}-15_{2,13}$	20.389826	20.389818	-0.008	-0.94
$14_{4,10}-14_{3,11}$	23.855890	23.856019	0.129	5.55
$16_{4,12}-16_{3,13}$	22.210584	22.210611	0.027	1.66

gramm HT1NQ (Autor: Herberich) berechnet, die Gewichte w_i sind tabelliert⁵. Mit den nach (1) berechneten Multiplettschwerpunkten wurde eine Zentrifugalanalyse (ZFA) durchgeführt, wobei die Zentrifugalbeiträge durch Störungsrechnung berechnet wurden. In I' -Darstellung sind die Energieniveaus gegeben durch^{6, 7}:

$$\begin{aligned} W = & A \langle P_a^2 \rangle + B \langle P_b^2 \rangle + C \langle P_c^2 \rangle - \Delta_J J^2 (J+1)^2 \\ & - \Delta_{JK} J(J+1) (\langle P_a^2 \rangle - \langle P_b^2 \rangle - \langle P_c^2 \rangle) \\ & - 2 \delta_J J(J+1) (\langle P_b^2 \rangle - \langle P_c^2 \rangle) \\ & - 2 \delta_K [\langle P_a^2 \rangle (\langle P_b^2 \rangle - \langle P_c^2 \rangle) \\ & + \frac{1}{4} (1 + \kappa) (\kappa - 3) (\langle P_b^4 \rangle - \langle P_c^4 \rangle)] \end{aligned} \quad (2)$$

Für die Auswertung der gauche-Form wurde die vollständige Formel (2) benutzt. Bei der Auswertung der trans-Form ($\kappa \sim -0.978$), für die nur ³R-Übergänge gemessen werden konnten, war es dagegen nicht möglich, alle Konstanten aus (2) zu bestimmen: die Konstanten Δ_K und δ_K sind so hoch mit den übrigen Konstanten korreliert, daß keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden konnten. Daher wurden für alle Isotope der trans-Form Δ_K und δ_K aus dem Kraftfeld von ÄCS⁸ berechnet und fest in die ZFA eingesetzt. Dieses Verfahren erscheint gerechtfertigt, da einerseits die aus dem Kraftfeld berechneten Zentrifugalkonstanten recht gut mit den aus der ZFA erhaltenen übereinstimmen⁹ und andererseits die Beiträge der Terme mit Δ_K und δ_K zur

Frequenz klein sind (maximal 30 kHz). Außerdem zeigte eine Untersuchung über die Fortpflanzung von Fehlern der Konstanten Δ_K und δ_K in die übrigen Konstanten, daß der Einfluß kleiner ist als die einfachen Standardfehler der Anpassung.

Bei der Analyse der Quadrupol-Hyperfeinstruktur war es ebenfalls ausreichend, die Beiträge des Quadrupolanteils des Hamilton-Operators nur durch Störungsrechnung zu berücksichtigen. Die Auswertung erfolgte nach dem in¹¹ beschriebenen Verfahren.

Bei allen Anpassungsrechnungen erwies sich das von Kirchhoff¹⁰ angegebene $t(\Delta\nu)$ -Verfahren von sehr großem Nutzen. Es war mit diesem Verfahren möglich, eine Reihe von Übergängen, die entweder falsch zugeordnet waren oder auf Grund von ungelösten Stark-Satelliten oder Störlinien nur ungenau gemessen werden konnten, aus den Rechnungen zur Bestimmung der Molekülkonstanten zu eliminieren. Die in den Tab. 3 und 4 angegebenen Konstanten wurden nur aus Frequenzen bzw. Frequenzaufspaltungen berechnet, für die $t(\Delta\nu) < 2.0$ war. Die in Klammern stehenden Zahlen sind die einfachen Standardfehler der Anpassungsrechnung (in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Sie wurden direkt zur Berechnung der Gewichte in der r_0 -Strukturbestimmung und der Anpassung der Quadrupolkopplungskonstanten im Bindungsachsensystem verwendet.

Tab. 3. Molekülkonstanten (in GHz) von 5 Isotopen von ÄCS in trans-Form. In Klammern stehen die einfachen Standardfehler der Anpassungsrechnung in Einheiten der letzten angegebenen Stelle. σ_ν ist die Standardabweichung der Frequenzen aus der Zentrifugalanalyse, σ_Q die Standardabweichung der Frequenzaufspaltungen in der Analyse der NQHS-Aufspaltung. N_ν ist die Anzahl der Übergänge in der Zentrifugalanalyse, N_Q die Anzahl der analysierten NQHS-Multipletts. Konversionsfaktor 505.375 GHz u Å². Die Konstanten Δ_K und δ_K wurden auf die angegebenen Werte fixiert.

ÄCS—	—N T	—Cl37 T	—SiD2 T	—CD2 T	—CD3 T
<i>A</i>	14.7425 (21)	14.6939 (34)	12.1926 (15)	12.8745 (15)	13.59261 (21)
<i>B</i>	1.8767444 (37)	1.8330635 (77)	1.8561307 (42)	1.8455939 (41)	1.6845735 (57)
<i>C</i>	1.7338894 (33)	1.6958528 (62)	1.7086652 (42)	1.6966074 (52)	1.5697507 (36)
κ	-0.978037	-0.978887	-0.971868	-0.973343	-0.980899
$\Delta J \cdot 10^6$	0.3240 (93)	0.349 (22)	0.318 (13)	0.307 (12)	0.264 (10)
$\Delta JK \cdot 10^6$	-5.14 (39)	-5.77 (26)	-4.10 (35)	-4.59 (27)	-3.19 (34)
$\Delta K \cdot 10^6$	97.84	98.34	57.62	56.74	72.17
$\delta J \cdot 10^6$	0.051 (12)	0.056 (31)	0.095 (19)	0.036 (20)	0.130 (17)
$\delta K \cdot 10^6$	1.045	1.025	0.973	0.858	0.449
$\sigma_\nu \cdot 10^3$	0.029	0.028	0.019	0.016	0.017
$\chi^+ \cdot 10^3$	26.94 (39)	17.35 (84)	25.9 (12)	25.87 (72)	24.98 (88)
$\chi^- \cdot 10^3$	-11.2 (34)	5.8 (108)	-24.4 (91)	-28.4 (91)	-19.4 (216)
$\sigma_Q \cdot 10^3$	0.044	0.034	0.077	0.046	0.067
<i>I_a</i>	34.2801	34.3935	41.4493	39.2540	37.1802
<i>I_b</i>	269.28280	275.69967	272.27339	273.82785	300.00176
<i>I_c</i>	291.46899	298.00641	295.77180	297.87387	321.94603
<i>N_ν</i>	26	16	16	16	16
<i>N_Q</i>	11	3	6	5	5

Tab. 4. Molekülkonstanten von 5 Isotopen von ÄCS in *gauche*-Form; vgl. Tabelle 3.

ÄCS —	— N G	— Cl37 G	— SiD2 G	— CD2 G	— CD3 G
<i>A</i>	7.1918752 (59)	7.140041 (14)	6.3921844 (92)	6.8363687 (50)	6.5581270 (76)
<i>B</i>	2.5851897 (33)	2.5280910 (24)	2.5432853 (41)	2.4610140 (19)	2.3720360 (45)
<i>C</i>	2.0836754 (33)	2.0422961 (22)	2.0319035 (40)	2.0131686 (18)	1.9180068 (43)
α	—0.803643	—0.809408	—0.765436	—0.814295	—0.804303
$\Delta J \cdot 10^6$	2.46 (12)	2.233 (41)	2.354 (71)	2.034 (24)	1.923 (95)
$\Delta JK \cdot 10^6$	—14.382 (55)	—13.28 (20)	—12.59 (22)	—10.163 (73)	—13.22 (32)
$\Delta K \cdot 10^6$	40.91 (56)	31.9 (21)	31.7 (16)	29.46 (68)	33.5 (24)
$\delta J \cdot 10^6$	0.8317 (18)	0.8051 (42)	0.7835 (61)	0.6427 (21)	0.7400 (101)
$\delta K \cdot 10^6$	4.175 (63)	3.23 (16)	3.14 (19)	3.386 (78)	3.40 (38)
$\sigma_r \cdot 10^3$	0.015	0.014	0.033	0.021	0.019
$\chi^+ \cdot 10^3$	8.989 (82)	7.08 (60)	8.14 (40)	9.85 (32)	5.24 (19)
$\chi^- \cdot 10^3$	—27.289 (71)	—20.17 (39)	—27.61 (23)	—25.10 (23)	—29.56 (18)
$\sigma_Q \cdot 10^3$	0.036	0.065	0.045	0.045	0.024
<i>I</i> _a	70.27027	70.78041	79.06139	73.92448	77.06087
<i>I</i> _b	195.48856	199.90380	198.70952	205.35235	213.05537
<i>I</i> _c	242.54018	247.45433	248.71999	251.03461	263.48969
<i>N_r</i>	25	16	22	25	19
<i>N_Q</i>	23	11	18	18	13

 r_0 -Struktur

Mit den Rotationskonstanten aus Tab. 3 und 4 wurden eine Reihe von r_0 -Strukturrechnungen durchgeführt. In dem verwendeten Rechenprogramm VT24 (Autor: Typke) werden die Rotationskonstanten als Funktionen der Strukturparameter mit Hilfe eines gewichteten Gauß-Ausgleichs optimiert. Die Jacobi-Matrix wird dabei durch numerische Differentiation gewonnen, die Quadratwurzeln der Gewichte werden proportional zu den Kehrwerten der relativen Fehler der Rotationskonstanten berechnet. Zusätzlich können den einzelnen Isotopen

verschiedene Gewichte relativ zueinander zugeordnet werden; sie wurden für die vorliegenden Rechnungen proportional zur Wurzel aus der Anzahl der gemessenen Linien angenommen. Die für die Strukturrechnungen benutzten Gewichte sind in Tab. 6 angegeben.

Bei den Rechnungen zeigte es sich sofort, daß die in den Rotationskonstanten verfügbare Strukturinformation nicht ausreicht, um für die *trans*- und *gauche*-Form gesondert sinnvolle Strukturen zu bestimmen. Die insgesamt 43 unabhängigen Strukturparameter wurden daher auf 14 reduziert durch das folgende Modell:

Abstände	I	II	III	IV
Si—Cl	2.048 (15)	2.0601 (56)	2.054 (11)	2.0691 (44)
Si—H	1.482 (13)	1.4780 (38)	1.4822 (65)	1.4742 (29)
Si—C ₂	1.893 (28)	1.8694 (105)	1.837 (18)	1.8916 (92)
C ₁ —C ₂	1.511 (10)	1.5318 (33)	1.586 (11)	1.483 (12)
C ₂ —H _{4,5}	1.102 (14)	1.1071 (50)	1.1007 (90)	1.1141 (39)
C ₁ —H _{1,2,3}	1.071 (20)	1.0823 (64)	1.079 (11)	1.0846 (45)
Winkel				
C ₂ —SiCl (T)	} 108.77 (21)	} 109.89 (11)	109.02 (13)	110.51 (17)
C ₂ —Si—Cl (G)			111.18 (37)	108.69 (30)
C ₂ —Si—H _{6,7}	96.1 (35)	113.82 (92)	112.9 (16)	114.11 (66)
Si—C ₂ —H _{4,5}	106.0 (11)	105.55 (43)	107.24 (72)	104.38 (41)
C ₂ —C ₁ —H _{1,2,3}	112.6 (18)	111.89 (57)	110.43 (95)	113.21 (54)
C ₁ —C ₂ —Si (T)	} 114.09 (81)	} 111.30 (45)	} 112.55 (74)	110.66 (35)
C ₁ —C ₂ —Si (G)				113.65 (30)
α (H _{6,7})	122.6 (17)	117.68 (43)	118.75 (80)	116.62 (40)
α (H _{4,5})	124.8 (21)	121.83 (70)	120.5 (14)	123.33 (60)
α (Cl)	119.76 (63)	120.37 (26)	120.64 (47)	119.87 (23)
Determinante	1.300—29	8.190—29	1.104—29	6.236—32
Varianz	2.121—1	2.098—2	6.421—2	1.050—2

Tab. 5. Strukturparameter von ÄCS nach verschiedenen Strukturmodellen sowie Determinante und Varianz der Normalgleichungssysteme. In Klammern stehen die einfachen Standardfehler der Anpassung. α (H_{6,7}) ist der Winkel zwischen der Ebene C—C—Si und der Ebene C—Si—H₆ in der *trans*-Form, α (H_{4,5}) der Winkel zwischen der Ebene C—C—Si und der Ebene Si—C—H₄. Der Winkel α (Cl) beschreibt die Drehung der SiH₂Cl-Gruppe beim Übergang von der *trans*- zur *gauche*-Form.

Tab. 6. Quadratwurzeln der Elemente der diagonalen Gewichtsmatrix für die Strukturanpassung.

ÄCS—	W_A	W_B	W_C
—N T	0.005243	0.378548	0.391870
—Cl37 T	0.002544	0.141042	0.161784
—SiD2 T	0.004691	0.263265	0.237766
—CD2 T	0.005155	0.262403	0.193537
—CD3 T	0.003884	0.174880	0.258095
—N G	0.893846	0.569493	0.460392
—Cl37 G	0.309025	0.625242	0.546422
—SiD2 G	0.480084	0.432367	0.355050
—CD2 G	1.000000	0.953022	0.805017
—CD3 G	0.550599	0.338110	0.289475

Modell I: Alle sich entsprechenden Bindungsabstände und -winkel sind für beide Konformere gleich; die G-Form entsteht aus der T-Form durch Drehung der SiH_2Cl -Gruppe um die Bindungsachse Si—C; die Methylgruppe besitzt C_{3v} -Symmetrie; die C—H-Bindungsabstände der Methyl- und Methylen-Gruppe werden in Analogie zu Äthylsilan¹² unterschiedlich angenommen.

Die berechneten Strukturparameter für dieses Modell sind in der ersten Spalte von Tab. 5 aufgeführt, die Abweichungen der berechneten Rotationskonstanten von den experimentellen in Tabelle 7.

In Tab. 7 fallen für dieses Modell besonders die großen Abweichungen der A -Konstanten der T-Form auf; mit den Gewichten der Tab. 6 erhält man eine mittlere quadratische Abweichung von 93 MHz. Es war daher naheliegend, für die r_0 -Struktur weitere Unterschiede der T- und G-Form anzunehmen, als sie im Modell I zugelassen sind. Da die r_0 -Struktur nur eine „effektive“ Struktur ist, können Unterschiede sowohl durch eine unterschiedliche r_e -Struktur beider Konformere als auch durch verschiedene Schwingungsbeiträge zu den Rotationskonstanten bedingt sein. Schreibt man die Abweichungen zunächst unterschiedlichen Schwingungsbeiträgen zu, dann ist eine merkliche Änderung der effektiven Struktur vor allem von solchen Schwingungen her zu erwarten, deren Frequenzen sich beim Übergang von der T- zur G-Form stark ändert. Nach der Normalkoordinatenanalyse von Rudakova *et al.*⁸ trifft dies für die Deformationsschwingungen des Winkels ε (C—C—Si) und des Winkels γ_3 (C—Si—Cl) zu: die Schwingungsfrequenzen ändern sich beim Übergang von T nach G von 245 cm^{-1} auf 282 cm^{-1} (15%) bzw. von 187 cm^{-1} auf 161 cm^{-1} (14%).

Tab. 7. Abweichung der experimentellen Rotationskonstanten von den nach den verschiedenen Strukturmodellen berechneten Rotationskonstanten. σ ist der mit den Gewichten aus Tab. 6 berechnete Standardfehler. Alle Angaben in MHz.

ÄCS—		I	II	III	IV
—N T	ΔA	103.365	2.506	12.489	4.553
	ΔB	—0.182	0.268	0.281	0.275
	ΔC	0.511	—0.006	—0.096	0.166
—Cl37 T	ΔA	109.766	5.324	16.086	7.343
	ΔB	—0.295	0.312	0.073	0.550
	ΔC	0.439	0.039	—0.251	0.401
—SiD2 T	ΔA	—95.592	29.413	52.066	14.408
	ΔB	3.546	—0.378	—0.281	—0.229
	ΔC	—1.620	0.493	0.815	0.147
—CD2 T	ΔA	48.015	—1.193	—18.245	17.275
	ΔB	—2.280	—0.222	—0.392	—0.261
	ΔC	—1.461	—1.557	—2.227	—0.951
—CD3 T	ΔA	36.198	—28.091	3.686	—45.565
	ΔB	0.957	0.321	1.146	—0.304
	ΔC	1.614	0.161	0.887	—0.284
—N G	ΔA	0.156	0.061	0.172	—0.019
	ΔB	0.046	0.018	0.013	—0.070
	ΔC	—0.087	—0.363	—0.541	—0.170
—Cl37 G	ΔA	—1.393	—0.370	—1.229	0.186
	ΔB	0.536	0.202	0.378	0.097
	ΔC	0.082	—0.298	—0.439	—0.065
—SiD2 G	ΔA	0.126	—0.006	0.006	0.
	ΔB	—1.673	—0.162	—0.413	—0.068
	ΔC	—0.891	—0.165	—0.491	—0.097
—CD2 G	ΔA	—0.003	—0.007	—0.007	—0.004
	ΔB	0.043	—0.064	—0.104	—0.012
	ΔC	—0.024	0.272	0.430	0.080
—CD3 G	ΔA	—0.101	—0.018	—0.061	0.005
	ΔB	0.142	0.118	0.211	0.119
	ΔC	0.935	0.017	0.081	0.112
σ		0.461	0.145	0.253	0.102

Die Änderungen aller anderen Schwingungsfrequenzen sind dagegen klein. Dementsprechend wurden noch Strukturrechnungen nach den folgenden Modellen durchgeführt:

Modell II: wie Modell I, jedoch kann zusätzlich der Winkel ε für beide Konformere unterschiedlich sein;

Modell III: wie Modell I, jedoch kann der Winkel γ_3 unterschiedlich sein;

Modell IV: wie Modell I, jedoch können die Winkel ε und γ_3 unterschiedlich sein.

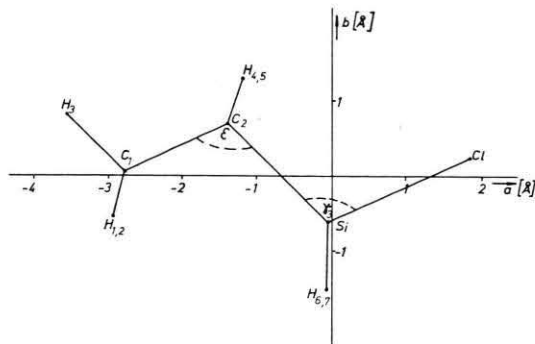
Die Strukturparameter für diese Modelle sind ebenfalls in der Tab. 5 enthalten, die Abweichungen der Rotationskonstanten in Tabelle 7.

Vergleicht man die Ergebnisse der Strukturrechnungen für diese 4 Modelle untereinander und mit den Strukturparametern ähnlicher Moleküle in Tab. 8, so sieht man, daß nur das Modell II Ergebnisse liefert, die in allen Punkten mit den üblichen Vorstellungen von diesen Parametern übereinstimmen. Ins-

Tab. 8. Vergleich von Strukturparametern und Quadrupolkopplungskonstanten für einige Alkyl-Silan-Derivate.

	Si—Cl	Si—H	Si—C	C—C	C—Si—Cl	C—Si—H	C—C—Si	$e q Q$	Methode Referenz
SiH ₃ Cl	2.049	1.485						−39.7	r_0 , ¹³
CH ₃ SiH ₂ Cl	2.055	1.473	1.864		109.2	111.0		−37.7	r_0 , ¹⁴
(CH ₃) ₂ SiHCl	2.059	1.473	1.855		108.6	110.0		−35.8	r_s , ¹⁵
(CH ₃) ₃ SiCl	2.066							−33.5	r_s , ¹⁶
C ₂ H ₅ SiH ₂ Cl $\frac{T}{G}$	2.060	1.478	1.869	1.532	109.9	113.8	111.3 113.0	−35.5 −36.3	r_0 , diese Arbeit
CH ₃ SiH ₃		1.485	1.867			110.2			r_0 , ¹⁷
(CH ₃) ₂ SiH ₂		1.483	1.867			109.5			r_s , ¹⁸
(CH ₃) ₃ SiH		1.489	1.868			108.8			r_s , ¹⁹
C ₂ H ₅ SiH ₃		1.480	1.866	1.540		109.7	113.2		r_s , ¹²

besondere die C—C- und Si—C-Bindungsabstände weichen für die Modelle I, III und IV zu stark von den zu erwartenden Werten ab; dies gilt bei Modell I auch für den Bindungswinkel C—Si—H. Der Unterschied von 1.7° in den C—C—Si-Bindungswinkeln der T- und G-Form nach Modell II kann daher als reell angesehen werden. Darauf deutet auch die erhebliche Verbesserung der Varianz beim Übergang vom Modell I zum Modell II hin. Ein Unterschied im Bindungswinkel C—Si—Cl muß allerdings bei weiteren Untersuchungen ebenfalls in Betracht gezogen werden, jedoch wird dazu noch weitere Strukturinformation benötigt.

Fig. 1. Projektion der Atome in ÄCS-T in die a - b -Hauptebene.

Zur Sicherstellung der Ergebnisse der r_0 -Strukturbestimmung haben wir auch Elektronenbeugungsaufnahmen gemacht, um aus den kombinierten Daten die r_{av} -Struktur zu bestimmen. Bis zum Abschluß dieser Rechnungen wollen wir die Diskussion der Strukturparameter zurückstellen.

Quadrupolkopplungskonstanten

Die in den für ÄCS bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten verfügbare Information reicht nicht aus, die Kopplungskonstanten im Hauptachsen-

system des Kopplungstensors zu bestimmen. Die Drehung der Hauptträgheitsachsensysteme der deuterierten Isotope gegenüber dem Normalisotop ist zu gering, um die Außerdiagonalelemente des Kopplungstensors bestimmen zu können. Daher wurden die Kopplungskonstanten von ³⁵Cl im Bindungsachsensystem unter Zugrundelegung der r_0 -Struktur berechnet, wobei die Kopplungskonstanten der jeweils vier Isotope verwendet wurden. Die Rechnung erfolgte ebenfalls nach dem Gauß-Verfahren, wobei die Gewichte wie bei der Strukturrechnung bestimmt wurden. Es ist zweckmäßig für die Rechnung die beiden Konstanten $Q^+ = \chi_{xx} + \chi_{zz}$ und $Q^- = \chi_{xx} - \chi_{zz}$ einzuführen. Unter der Voraussetzung, daß der Kopplungstensor im Bindungsachsensystem diagonal ist, erhält man für die Kopplungskonstanten $\chi^+ = \chi_{bb} + \chi_{cc}$ und $\chi^- = \chi_{bb} - \chi_{cc}$ unter Benutzung der Richtungskosinus λ_{Fg} ($F = X, Y, Z$; $g = a, b, c$) zwischen den beiden Koordinatensystemen

$$\chi^+ = \frac{1}{2} (3 \lambda_{Ya}^2 - 1) Q^+ - \frac{1}{2} (\lambda_{Xa}^2 - \lambda_{Za}^2) Q^-$$

$$\chi^- = -\frac{3}{2} (\lambda_{Yb}^2 - \lambda_{Yc}^2) Q^+ + \frac{1}{2} (\lambda_{Xb}^2 - \lambda_{Xc}^2 - \lambda_{Zb}^2 + \lambda_{Zc}^2) Q^-$$

Für ÄCS—T vereinfachen sich diese Gleichungen auf Grund der C_s -Symmetrie zu

$$\chi^+ = -\frac{1}{2} Q^+ - \frac{1}{2} \cos 2\alpha Q^-$$

$$\chi^- = \frac{3}{2} Q^+ - \frac{1}{2} \cos 2\alpha Q^-$$

Tab. 9. Quadrupol-Kopplungskonstanten (in MHz) von ÄCS im Bindungsachsensystem, vgl. Text.

ÄCS—	T	G
Q^+	−22.2 (24)	−19.61 (79)
Q^-	−48.9 (38)	−53.0 (62)
χ_{zz}	−35.54 (79)	−36.3 (27)
χ_{xx}	13.3 (31)	16.7 (35)
χ_{yy}	22.2 (24)	19.61 (79)
η	−0.25 (11)	−0.08 (10)

Die Z-Achse entspricht dabei der Bindungsachse, α ist der Winkel zwischen der a - und Z-Achse und die c - und Y -Achsen stehen senkrecht auf der Symmetrieebene. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnung sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Die angegebenen Fehler von Q^+ und Q^- sind wieder die einfachen Standardfehler; die Fehler von χ_{XX} , χ_{YY} und χ_{ZZ} wurden unter Berücksichtigung der Korrelationskoeffizienten -0.974 bzw. -0.987 berechnet, der Fehler des Asymmetrieparameters $\eta = (\chi_{XX} - \chi_{YY}) / \chi_{ZZ}$ nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

Wir wollen die Diskussion auch der Quadrupolkopplungskonstanten im Hinblick auf den Charakter der Si-Cl-Bindung bis zum Abschluß der r_{av} -Strukturrechnung zurückstellen.

Die numerischen Rechnungen wurden an den Rechenanlagen IBM/360-65-85 des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe und TR4 des Rechenzentrums der Universität Ulm durchgeführt.

- ¹ W. Zeil, R. Gegenheimer, S. Pferrer u. M. Dakkouri, Z. Naturforsch. **27 a**, 1150 [1972].
- ² P. A. McCusker u. E. L. Reilly, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1583 [1953].
- ³ G. Fritz u. D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. **380**, 105 [1961].
- ⁴ H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **23 a**, 540 [1968].
- ⁵ Siehe z. B.: C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill, New York 1955.
- ⁶ J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **46**, 1935 [1967].
- ⁷ V. Typke, Z. Naturforsch. **26 a**, 1775 [1971].
- ⁸ S. E. Rudakova, T. F. Tulyakova u. Y. A. Pentin, Opt. Spectry. **20**, 353 [1966].
- ⁹ V. Typke, Dissertation, Ulm 1973.
- ¹⁰ W. H. Kirchhoff, J. Mol. Spectry. **41**, 333 [1972].
- ¹¹ H. D. Rudolph, H. Dreizler u. H. Seiler, Z. Naturforsch. **22 a**, 1738 [1967].
- ¹² D. H. Petersen, Dissertation, Notre Dame 1961.
- ¹³ R. Kewley, P. M. McKinney u. A. G. Robiette, J. Mol. Spectry. **34**, 300 [1970].
- ¹⁴ R. Ronchi, Dissertation, Ulm 1969.
- ¹⁵ R. Gegenheimer, R. Ronchi u. W. Zeil, unveröffentlicht.
- ¹⁵ H. Jetter, Dissertation, Ulm 1970.
- ¹⁵ H. Jetter u. W. Zeil, unveröffentlicht.
- ¹⁶ W. Muhr, Diplomarbeit, Kiel 1967.
- ¹⁶ H.-K. Bodenseh, W. Muhr u. W. Zeil, unveröffentlicht.
- ¹⁷ W. Zeil u. B. Haas, Z. Naturforsch. **28 a**, 1230 [1973].
- ¹⁷ R. W. Kilb u. L. Pierce, J. Chem. Phys. **27**, 108 [1957].
- ¹⁸ L. Pierce, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961].
- ¹⁹ L. Pierce u. D. H. Petersen, J. Chem. Phys. **33**, 907 [1960].