

# Mikrowellenspektrum und rotationsspektroskopische Konstanten der Methylchlorsilane: $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_3\text{SiD}_2\text{Cl}$ und $\text{CD}_3\text{SiD}_2\text{Cl}$

W. Zeil, W. Braun, B. Haas, H. Knehr, F. Rückert  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen  
und M. Dakkouri

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm

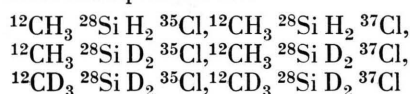
(Z. Naturforsch. **30 a**, 1441–1446 [1975]; eingegangen am 12. Juli 1975)

*Microwave Spectrum and Rotational Spectroscopic Constants of Methyl-chloro-silane:  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SiD}_2\text{Cl}$ , and  $\text{CD}_3\text{SiD}_2\text{Cl}$*

The microwave spectra of the following isotopic species of Methyl-chloro-silane:  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SiD}_2\text{Cl}$  and  $\text{CD}_3\text{SiD}_2\text{Cl}$  have been measured and the rotational spectroscopic constants (rotational constants, centrifugal distortion constants and nuclear quadrupole coupling constants) have been determined.

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit molekül-physikalischen Untersuchungen über Struktur und Bindungseigenschaften von Alkylchlorsilanen <sup>1, 2, 3</sup>.

Die unseren Arbeiten auf diesem Gebiet zugrunde liegende Problematik wurde bereits ausführlich dargestellt <sup>1</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir die Mikrowellenspektren von



vermessen und analysiert.

## Experimentelles

Die Verbindungen wurden nach den Reaktionsschemata I, II, III (siehe Seite 1443) dargestellt. Die Untersuchungen wurden mit dem bereits früher beschriebenen Mikrowellenspektrometer <sup>1</sup> durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Bereich zwischen 8 und 37 GHz, Meßtemperatur war im allgemeinen – 60 °C.

Im X-Band wurde als Detektordiode eine Tunnel-diode Nr. 812 B der Firma Airtec Inc. benutzt.

Von allen genannten Molekülen wurden R- und Q-Zweige bis zu maximal  $J = 30$  vermessen. Bei den höheren  $J$ -Übergängen wurden überall Übergänge bis zu  $K_{-1} = 4$ , in einigen Fällen auch bis zu  $K_{-1} = 5$  beobachtet und zugeordnet. Aus der Hyperfeinstruktur von Übergängen bis maximal  $J = 4 \rightarrow 5$  wurden die Kernquadrupolkopplungskonstanten für die 6 Isotopenspezies festgelegt.

In Tab. 1 sind ausgewählte Multiplettlinien wiedergegeben, die für die Anpassung von jeweils einen Satz von Diagonalgliedern des Kernquadrupolkopplungstensors verwendet worden sind.

Die mittels dieses angepaßten Quadrupolkopplungstensors theoretisch berechneten Feinstrukturlinien sind den gemessenen gegenübergestellt.

In den Fällen, in denen im MW-Spektrum die Multiplettlinien nicht aufgelöst werden konnten, wurde die Bandenspitze unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten ausgewertet.

In Tab. 2 sind die ermittelten Kernquadrupolkopplungskonstanten der einzelnen Isotope zusammengefaßt. Die angegebenen Fehler sind Standardfehler der Anpassung.

Für die Zentrifugalverzerrungsanalyse wurden die hypothetischen unaufgespaltenen Linien  $\nu_0$  der einzelnen Übergänge als Schwerpunkte der Kernquadrupol-Hyperfeinstruktur-Multipletts berechnet. Hierzu wurde über die Hyperfeinstrukturkomponenten eines Übergangs intensitätsgewichtet gemittelt <sup>4</sup>.

Zur Berechnung der Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten wurde die von Watson <sup>5</sup> angegebene 8-parametrische Formel zur Darstellung der Rotationsenergie eines asymmetrischen, nicht starren Kreisel in der Form

$$\begin{aligned} E = E_J^0(X, Y, Z) - J^2(J+1)^2 \Delta_J \\ - J(J+1) \langle P_z^2 \rangle \Delta_{JK} - \langle P_z^4 \rangle \Delta_K \\ - 2J(J+1) [\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle] \delta_J \\ - 2[\langle P_z^2 \rangle (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle) \\ + (1 \pm \kappa)(\kappa \mp 3)G] \delta_K, \\ G = \langle P_b^4 \rangle - \langle P_b^2 \rangle^2 \end{aligned} \quad (1)$$

verwendet <sup>6</sup>.

In Tab. 3 sind für die jeweiligen Isotopen die „gemessenen“ hypothetischen, unaufgespaltenen Li-

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 8.



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.

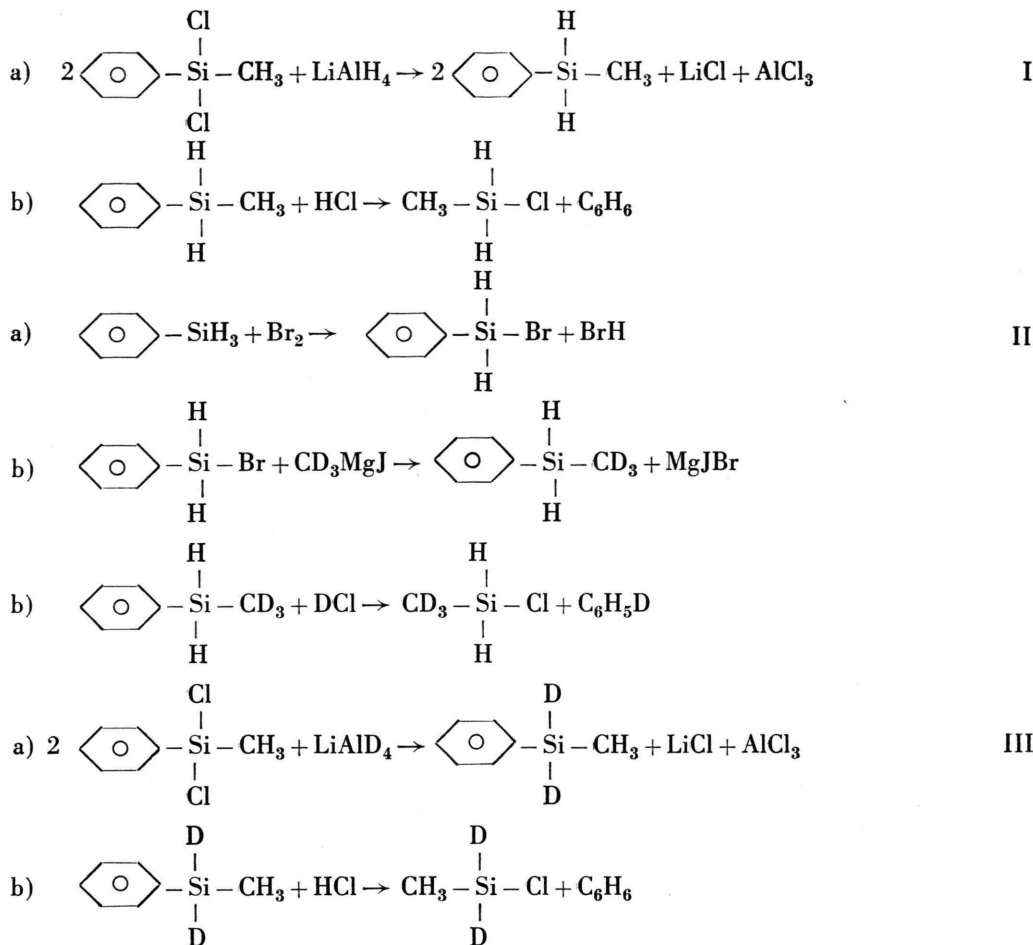
Tabelle 1. Ausgewählte Multiplettlinien, die für die Berechnung der Kernquadrupolkopplungskonstanten verwendet wurden (Vergleich von berechneter und gemessener Frequenz).

| J' - J                                                    | F' - F    | CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl |                          | CH <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl |                          | CD <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl |                          |
|-----------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|
|                                                           |           | $\nu_g$<br>(GHz)                                  | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\nu_g$<br>(GHz)                                  | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\nu_g$<br>(GHz)                                  | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) |
| <sup>2</sup> <sub>0,2</sub> - <sup>1</sup> <sub>0,1</sub> | 7/2 - 5/2 | 14,440380                                         | 30                       | } 13,994923                                       | -42                      |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 3/2 |                                                   |                          |                                                   | -104                     |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 1/2 | 14,432850                                         | 10                       |                                                   | 1                        |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 5/2 | 14,433430                                         | -10                      |                                                   | 13,987675                |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 3/2 | 14,445360                                         | -10                      |                                                   | 14,000013                |                                                   |                          |
|                                                           | 1/2 - 1/2 | 14,439870                                         | -20                      |                                                   | -48                      |                                                   |                          |
|                                                           | 1/2 - 3/2 |                                                   |                          | 14,007174                                         | -4                       |                                                   |                          |
| <sup>2</sup> <sub>1,1</sub> - <sup>1</sup> <sub>1,0</sub> | 7/2 - 5/2 | 15,040350                                         | 10                       | 14,592313                                         | 57                       | 13,108137                                         | 40                       |
|                                                           | 5/2 - 3/2 | 15,033400                                         | 20                       | 14,585057                                         | 170                      | 13,101596                                         | 69                       |
|                                                           | 3/2 - 1/2 |                                                   |                          | 14,595313                                         | 190                      | 13,111351                                         | 86                       |
|                                                           | 5/2 - 5/2 |                                                   |                          | 14,589922                                         | 70                       | 13,106376                                         | 12                       |
|                                                           | 3/2 - 3/2 | 15,034970                                         | 40                       | 14,586814                                         | 112                      | 13,102850                                         | 86                       |
|                                                           | 1/2 - 1/2 | 15,045740                                         | -20                      | 14,597819                                         | 62                       | 13,113116                                         | 100                      |
| <sup>3</sup> <sub>0,3</sub> - <sup>2</sup> <sub>0,2</sub> | 9/2 - 7/2 | 21,609810                                         | 30                       | } 20,928756                                       | 9                        |                                                   |                          |
|                                                           | 7/2 - 5/2 |                                                   |                          |                                                   | -82                      |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 3/2 | 21,608080                                         | -10                      |                                                   | -67                      |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 1/2 |                                                   |                          |                                                   | 24                       |                                                   |                          |
|                                                           | 7/2 - 7/2 | 21,602820                                         | -50                      |                                                   | -8                       |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 5/2 | 21,613070                                         | -10                      |                                                   | 27                       |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 3/2 | 21,615140                                         | 0                        | 20,934215                                         | 13                       |                                                   |                          |
| <sup>2</sup> <sub>1,2</sub> - <sup>1</sup> <sub>1,1</sub> | 7/2 - 5/2 | 13,882940                                         | -10                      |                                                   |                          | 12,094585                                         | -75                      |
|                                                           | 5/2 - 3/2 | 13,876030                                         | -40                      |                                                   |                          | 12,087983                                         | 25                       |
|                                                           | 5/2 - 5/2 | 13,878200                                         | 10                       |                                                   |                          | 12,089822                                         | -34                      |
|                                                           | 3/2 - 3/2 | 13,879320                                         | 30                       |                                                   |                          | 12,091384                                         | -3                       |
|                                                           | 1/2 - 1/2 | 13,888060                                         | 10                       |                                                   |                          | 12,099414                                         | -107                     |

| J' - J                                                    | F' - F     | CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl |                          | CH <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl |                          | CD <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl |                          |
|-----------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|
|                                                           |            | $\nu_g$<br>(GHz)                                  | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\nu_g$<br>(GHz)                                  | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\nu_g$<br>(GHz)                                  | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) |
| <sup>2</sup> <sub>0,2</sub> - <sup>1</sup> <sub>0,1</sub> | 7/2 - 5/2  | } 14,098355                                       | 18                       | } 13,662716                                       | 45                       |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 3/2  |                                                   | -20                      |                                                   | 0                        |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 1/2  |                                                   | -9                       |                                                   |                          | 12,277271                                         | -50                      |
|                                                           | 5/2 - 5/2  |                                                   | 51                       |                                                   |                          | 12,277579                                         | 50                       |
|                                                           | 3/2 - 3/2  |                                                   | -6                       |                                                   | 13,666738                | 48                                                | 12,286670                |
|                                                           | 1/2 - 3/2  |                                                   | -8                       |                                                   |                          |                                                   | -44                      |
| <sup>2</sup> <sub>1,1</sub> - <sup>1</sup> <sub>1,0</sub> | 7/2 - 5/2  | 14,671790                                         | -18                      | 14,233500                                         | 1                        | 12,790885                                         | 33                       |
|                                                           | 5/2 - 5/2  | 14,666175                                         | 75                       | 14,227858                                         | -10                      | 12,785669                                         | 24                       |
|                                                           | 3/2 - 1/2  | 14,674232                                         | 1                        | 14,235910                                         | 43                       |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 5/2  | 14,669943                                         | 27                       | 14,231580                                         | 15                       |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 3/2  | 14,667533                                         | 4                        | 14,229174                                         | 36                       | 12,786758                                         | 26                       |
|                                                           | 1/2 - 1/2  | 14,676020                                         | 15                       | 14,237820                                         | 39                       |                                                   |                          |
| <sup>2</sup> <sub>1,2</sub> - <sup>1</sup> <sub>1,1</sub> | 7/2 - 5/2  | } 13,563575                                       | -23                      | } 13,139987                                       | -6                       |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 1/2  |                                                   | 354                      |                                                   |                          |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 3/2  |                                                   | -46                      |                                                   | 38                       |                                                   |                          |
|                                                           | 5/2 - 5/2  |                                                   | -26                      |                                                   | 9                        |                                                   |                          |
|                                                           | 3/2 - 3/2  |                                                   | -55                      |                                                   | 100                      |                                                   |                          |
|                                                           | 1/2 - 1/2  |                                                   | 17                       |                                                   | -6                       |                                                   |                          |
| <sup>4</sup> <sub>2,3</sub> - <sup>3</sup> <sub>2,2</sub> | 9/2 - 7/2  |                                                   |                          |                                                   |                          | 24,589286                                         | 3                        |
|                                                           | 7/2 - 5/2  |                                                   |                          |                                                   |                          | 24,590047                                         | -21                      |
|                                                           | 9/2 - 9/2  |                                                   |                          |                                                   |                          | 24,589286                                         | 3                        |
|                                                           | 7/2 - 7/2  |                                                   |                          |                                                   |                          | 24,590047                                         | -21                      |
|                                                           | 11/2 - 9/2 |                                                   |                          |                                                   |                          | 24,591426                                         | -34                      |

 $\nu_g$  = gemessene Frequenz $\nu_b - \nu_g$  = Differenz von berechneter und gemessener Frequenz

## Reaktionsschemata:



nien  $\nu_0$  der einzelnen Übergänge zusammengestellt. Die Tabellen enthalten weiterhin die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten und die Standardfehler.

In Tab. 4 sind die effektiven Rotationskonstanten, die effektiven Trägheitsmomente und die Zentrifugalverzerrungskonstanten der 6 Isotopenspezies angegeben.

Für die Anpassung wurden nur Übergänge verwendet bis zu einer Rotationsquantenzahl von max.  $J=30$ , da von uns gezeigt werden konnte<sup>8</sup>, daß bei höheren Übergängen die Näherungen der Watson-Formel nicht mehr gültig sind.

Das von Kirchhoff<sup>7</sup> angegebene  $t(\Delta\nu)$ -Verfahren wurde nur insofern als Kriterium für die Auswahl der Linien mit herangezogen, als die Linien mit relativ großen  $t(\Delta\nu)$ -Werten noch einmal überprüft

|                                                       | $\chi_{aa}$                                                       | $\chi_{bb}$     | $\chi_{cc}$      | $\overline{\chi_{cc}}$ |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|------------------------|
| $\text{CH}_3\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$               | $-27,76 \pm 0,08$                                                 | $8,89 \pm 0,15$ | $18,87 \pm 0,12$ | $18,94 \pm 0,06$       |
| $\text{CH}_3\text{SiD}_2^{35}\text{Cl}$               | $-28,57 \pm 0,04$                                                 | $9,51 \pm 0,08$ | $19,06 \pm 0,07$ |                        |
| $\text{CD}_3\text{SiD}_2^{35}\text{Cl}$               | $-26,01 \pm 0,07$                                                 | $7,12 \pm 0,10$ | $18,89 \pm 0,09$ |                        |
| $\text{CH}_3\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$               | $-22,09 \pm 0,03$                                                 | $7,21 \pm 0,06$ | $14,88 \pm 0,07$ | $14,89 \pm 0,06$       |
| $\text{CH}_3\text{SiD}_2^{37}\text{Cl}$               | $-22,61 \pm 0,06$                                                 | $7,62 \pm 0,09$ | $14,99 \pm 0,07$ |                        |
| $\text{CD}_3\text{SiD}_2^{37}\text{Cl}$               | $-20,90 \pm 0,05$                                                 | $6,11 \pm 0,11$ | $14,79 \pm 0,11$ |                        |
| $\overline{\chi}_{cc}^{35}/\overline{\chi}_{cc}^{37}$ | $=1,2720 \pm 0,0060; \quad Q_{35}/Q_{37} \text{ theor.} = 1,2688$ |                 |                  |                        |

Tab. 2. Quadrupolkopplungskonstanten (in MHz) im Trägheitshauptachsensystem mit Standardfehlern.

Tabelle 3. Frequenzen der "gemessenen" hypothetischen unaufgespaltenen Linien sowie deren Standardabweichung, berechnet aus den rotationsspektroskopischen Konstanten.

|                |                |                |                 |                |                | $\text{CH}_3\text{SiH}_2^{35}\text{Cl}$ |                          |                  | $\text{CH}_3\text{SiD}_2^{35}\text{Cl}$ |                          |                  | $\text{CD}_3\text{SiD}_2^{35}\text{Cl}$ |                          |                  |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------------------------|--------------------------|------------------|
| Oberer Zustand |                |                | Unterer Zustand |                |                |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  |
| J              | K <sub>-</sub> | K <sub>+</sub> | J               | K <sub>-</sub> | K <sub>+</sub> | $\nu_g$<br>(GHz)                        | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\zeta$<br>(KHz) | $\nu_g$<br>(GHz)                        | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\zeta$<br>(KHz) | $\nu_g$<br>(GHz)                        | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\zeta$<br>(KHz) |
| 2              | 0              | 2              | 1               | 0              | 1              | 14,439804                               | -7                       | 11               | 13,994280                               | -29                      | 15               |                                         |                          |                  |
| 2              | 1              | 1              | 1               | 1              | 0              | 15,038774                               | 10                       | 11               | 14,590664                               | 74                       | 15               | 13,106648                               | 66                       | 13               |
| 2              | 1              | 2              | 1               | 1              | 1              | 13,881162                               | -29                      | 11               |                                         |                          |                  | 12,092846                               | -41                      | 13               |
| 3              | 2              | 1              | 2               | 2              | 0              |                                         |                          |                  | 21,130261                               | -41                      | 17               | 18,991329                               | 69                       | 15               |
| 3              | 0              | 3              | 2               | 0              | 2              | 21,609482                               | -1                       | 12               | 20,928403                               | -11                      | 17               | 18,807802                               | -6                       | 15               |
| 3              | 1              | 2              | 2               | 1              | 1              | 22,545238                               | -11                      | 12               | 21,869779                               | 32                       | 17               | 19,645205                               | 27                       | 14               |
| 3              | 1              | 3              | 2               | 1              | 2              | 20,809271                               | -16                      | 12               | 20,157114                               | -43                      | 17               | 18,125091                               | -16                      | 14               |
| 3              | 2              | 2              | 2               | 2              | 1              |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  | 18,899793                               | -85                      | 15               |
| 4              | 0              | 4              | 3               | 0              | 3              | 28,719844                               | 10                       | 11               |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  |
| 4              | 1              | 3              | 3               | 1              | 2              | 30,035480                               | 38                       | 10               |                                         |                          |                  | 26,165025                               | -4                       | 15               |
| 4              | 1              | 4              | 3               | 1              | 3              | 27,723030                               | 19                       | 10               | 26,848033                               | 32                       | 15               |                                         |                          |                  |
| 4              | 2              | 3              | 3               | 2              | 2              |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  | 25,181548                               | -12                      | 17               |
| 5              | 4              | 1              | 4               | 4              | 0              |                                         |                          |                  | 35,105755                               | -30                      | 35               |                                         |                          |                  |
| 5              | 2              | 3              | 4               | 2              | 2              | 36,499489                               | 20                       | 20               | 35,483447                               | 47                       | 19               |                                         |                          |                  |
| 5              | 0              | 5              | 4               | 0              | 4              | 35,754106                               | -29                      | 18               | 34,556825                               | 32                       | 21               |                                         |                          |                  |
| 5              | 1              | 4              | 4               | 1              | 3              |                                         |                          |                  | 36,357880                               | -61                      | 20               |                                         |                          |                  |
| 5              | 1              | 5              | 4               | 1              | 4              | 34,618746                               | -18                      | 17               | 33,517049                               | 6                        | 20               | 30,137532                               | 9                        | 33               |
| 6              | 1              | 5              | 6               | 1              | 6              | 12,117270                               | -38                      | 17               | 11,934666                               | -10                      | 22               |                                         |                          |                  |
| 8              | 1              | 7              | 8               | 1              | 8              | 20,633670                               | 16                       | 18               | 20,240967                               | -13                      | 24               | 17,951596                               | 34                       | 22               |
| 9              | 1              | 8              | 9               | 1              | 9              | 25,644340                               | 7                        | 16               | 25,070537                               | 16                       | 21               | 22,225254                               | -12                      | 20               |
| 10             | 1              | 9              | 10              | 1              | 10             | 31,098260                               | 41                       | 16               | 30,264257                               | 26                       | 20               | 26,814030                               | -2                       | 18               |
| 11             | 1              | 10             | 11              | 1              | 11             | 36,935270                               | 11                       | 25               | 35,737372                               | 43                       | 32               | 31,640420                               | -3                       | 18               |
| 12             | 1              | 11             | 12              | 1              | 12             |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  | 36,618348                               | 9                        | 30               |
| 10             | 2              | 8              | 10              | 2              | 9              |                                         |                          |                  | 10,124450                               | 9                        | 11               |                                         |                          |                  |
| 11             | 2              | 9              | 11              | 2              | 10             | 11,839255                               | -1                       | 13               | 13,702107                               | -7                       | 13               |                                         |                          |                  |
| 12             | 2              | 10             | 12              | 2              | 11             | 15,682870                               | -30                      | 13               | 17,861320                               | -46                      | 13               | 16,062811                               | -26                      | 14               |
| 13             | 2              | 11             | 13              | 2              | 12             | 20,125784                               | -28                      | 13               | 22,565960                               | -13                      | 13               | 20,260522                               | 9                        | 14               |
| 14             | 2              | 12             | 14              | 2              | 13             | 25,141904                               | 8                        | 12               | 27,766200                               | -29                      | 13               | 24,889805                               | -63                      | 13               |
| 15             | 2              | 13             | 15              | 2              | 14             | 30,693630                               | -37                      | 12               | 33,398350                               | -42                      | 19               | 29,891129                               | -5                       | 14               |
| 16             | 2              | 14             | 16              | 2              | 15             | 36,732290                               | -56                      | 19               |                                         |                          |                  | 35,192845                               | 13                       | 22               |
| 16             | 3              | 13             | 16              | 3              | 14             | 9,501370                                | -4                       | 15               |                                         |                          |                  | 12,243630                               | -14                      | 14               |
| 17             | 3              | 14             | 17              | 3              | 15             | 12,804830                               | 14                       | 15               | 17,504546                               | 16                       | 17               | 16,002499                               | 35                       | 14               |
| 18             | 3              | 15             | 18              | 3              | 16             |                                         |                          |                  | 22,290807                               | -1                       | 16               | 20,317475                               | -7                       | 14               |
| 19             | 3              | 16             | 19              | 3              | 17             | 21,398237                               | 45                       | 13               | 27,668160                               | 10                       | 17               | 25,146447                               | 54                       | 14               |
| 20             | 3              | 17             | 20              | 3              | 18             | 26,675207                               | 62                       | 14               | 33,577423                               | -47                      | 25               | 30,433306                               | -14                      | 20               |
| 21             | 3              | 18             | 21              | 3              | 19             | 32,566220                               | 7                        | 24               |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  |
| 21             | 4              | 17             | 21              | 4              | 18             |                                         |                          |                  | 11,840600                               | -26                      | 25               | 11,079052                               | -3                       | 20               |
| 22             | 4              | 18             | 22              | 4              | 19             |                                         |                          |                  | 15,721330                               | 16                       | 22               |                                         |                          |                  |
| 23             | 4              | 19             | 23              | 4              | 20             | 12,460655                               | -17                      | 26               | 20,314737                               | 53                       | 18               | 18,852857                               | -6                       | 20               |
| 24             | 4              | 20             | 24              | 4              | 21             |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  | 23,661393                               | -9                       | 21               |
| 25             | 4              | 21             | 25              | 4              | 22             | 20,868699                               | -25                      | 29               | 31,537260                               | 76                       | 29               | 29,030614                               | 12                       | 21               |
| 26             | 4              | 22             | 26              | 4              | 23             |                                         |                          |                  |                                         |                          |                  | 34,897778                               | -9                       | 30               |
| 30             | 5              | 25             | 30              | 5              | 26             |                                         |                          |                  | 27,980136                               | -39                      | 39               |                                         |                          |                  |

 $\nu_g$  = gemessene Frequenz $\nu_b - \nu_g$  = Differenz von berechneter und gemessener Frequenz $\zeta$  = Standardabweichung

Tabelle 3 (Fortsetzung): Frequenzen der "gemessenen" hypothetischen unaufgespaltenen Linien sowie deren Standardabweichung, berechnet aus den rotationsspektroskopischen Konstanten

|                |                |                | $\text{CH}_3\text{SiH}_2^{37}\text{Cl}$ |                |                | $\text{CH}_3\text{SiD}_2^{37}\text{Cl}$ |                          |                      | $\text{CD}_3\text{SiD}_2^{37}\text{Cl}$ |                          |                      |
|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Oberer Zustand |                |                | Unterer Zustand                         |                |                |                                         |                          |                      |                                         |                          |                      |
| J              | K <sub>-</sub> | K <sub>+</sub> | J                                       | K <sub>-</sub> | K <sub>+</sub> | $\nu_g$<br>(GHz)                        | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\varsigma$<br>(KHz) | $\nu_g$<br>(GHz)                        | $\nu_b - \nu_g$<br>(KHz) | $\varsigma$<br>(KHz) |
| 2              | 0              | 2              | 1                                       | 0              | 1              | 14,097892                               | -3                       | 13                   | 13,662223                               | 41                       | 21                   |
| 2              | 1              | 1              | 1                                       | 1              | 0              | 14,670495                               | 18                       | 13                   | 14,232180                               | 27                       | 21                   |
| 2              | 1              | 2              | 1                                       | 1              | 1              | 13,562155                               | -27                      | 13                   | 13,138505                               | 24                       | 21                   |
| 3              | 0              | 3              | 2                                       | 0              | 2              | 21,100895                               | 10                       | 15                   | 20,435888                               | -1                       | 24                   |
| 3              | 1              | 2              | 2                                       | 1              | 1              | 21,993872                               | 55                       | 15                   | 21,333405                               | 29                       | 24                   |
| 3              | 1              | 3              | 2                                       | 1              | 2              | 20,331805                               | -12                      | 15                   | 19,693666                               | -84                      | 24                   |
| 4              | 2              | 2              | 3                                       | 2              | 1              |                                         |                          |                      |                                         |                          |                      |
| 4              | 0              | 4              | 3                                       | 0              | 3              | 28,049652                               | -56                      | 14                   |                                         |                          |                      |
| 4              | 1              | 3              | 3                                       | 1              | 2              |                                         |                          |                      |                                         |                          |                      |
| 4              | 1              | 4              | 3                                       | 1              | 3              |                                         |                          |                      | 26,232371                               | 51                       | 21                   |
| 4              | 2              | 3              | 3                                       | 2              | 2              |                                         |                          |                      | 27,352725                               | -83                      | 22                   |
| 5              | 4              | 1              | 4                                       | 4              | 0              |                                         |                          |                      |                                         |                          |                      |
| 5              | 2              | 3              | 4                                       | 2              | 2              |                                         |                          |                      |                                         |                          |                      |
| 5              | 0              | 5              | 4                                       | 0              | 4              | 34,928316                               | -7                       | 24                   | 33,763201                               | -10                      | 34                   |
| 5              | 1              | 5              | 4                                       | 1              | 4              | 33,828135                               | 25                       | 24                   | 32,750951                               | 56                       | 33                   |
| 5              | 2              | 4              | 4                                       | 2              | 3              |                                         |                          |                      | 34,161678                               | -23                      | 34                   |
| 7              | 1              | 6              | 7                                       | 1              | 7              | 15,435215                               | -10                      | 24                   |                                         |                          |                      |
| 8              | 1              | 7              | 8                                       | 1              | 8              | 19,772376                               | 9                        | 22                   | 19,406320                               | 71                       | 48                   |
| 10             | 1              | 9              | 10                                      | 1              | 10             | 29,834749                               | 47                       | 28                   |                                         |                          |                      |
| 11             | 2              | 9              | 11                                      | 2              | 10             | 10,969040                               | -37                      | 13                   | 12,732176                               | -92                      | 20                   |
| 12             | 2              | 10             | 12                                      | 2              | 11             | 14,572157                               | -64                      | 14                   | 16,562000                               | -46                      | 22                   |
| 13             | 2              | 11             | 13                                      | 2              | 12             | 18,753766                               | 2                        | 14                   | 21,105708                               | -48                      | 22                   |
| 14             | 2              | 12             | 14                                      | 2              | 13             | 23,493133                               | -1                       | 13                   | 26,050416                               | 16                       | 22                   |
| 15             | 2              | 15             | 15                                      | 2              | 14             | 28,758224                               | -14                      | 14                   | 31,431069                               | -19                      | 28                   |
| 16             | 2              | 14             | 16                                      | 2              | 15             | 34,507042                               | -48                      | 25                   | 37,179627                               | 53                       | 47                   |
| 16             | 3              | 13             | 16                                      | 3              | 14             |                                         |                          |                      | 11,968699                               | -40                      | 22                   |
| 17             | 3              | 14             | 17                                      | 3              | 15             | 11,448532                               | 16                       | 12                   |                                         |                          |                      |
| 18             | 3              | 15             | 18                                      | 3              | 16             | 15,066381                               | 18                       | 14                   | 20,216823                               | -64                      | 24                   |
| 19             | 3              | 16             | 19                                      | 3              | 17             | 19,321623                               | 53                       | 14                   | 25,235922                               | 16                       | 21                   |
| 20             | 3              | 17             | 20                                      | 3              | 18             | 24,206565                               | 22                       | 15                   | 30,792183                               | 68                       | 22                   |
| 21             | 3              | 18             | 21                                      | 3              | 19             | 29,696215                               | 19                       | 24                   | 36,823209                               | -90                      | 35                   |
| 21             | 4              | 17             | 21                                      | 4              | 18             |                                         |                          |                      | 10,189464                               | 31                       | 27                   |
| 22             | 4              | 18             | 22                                      | 4              | 19             |                                         |                          |                      | 13,633627                               | 39                       | 24                   |
| 23             | 4              | 19             | 23                                      | 4              | 20             | 10,723258                               | -26                      | 26                   | 17,758562                               | 42                       | 23                   |
| 24             | 4              | 20             | 24                                      | 4              | 21             | 14,120751                               | -11                      | 23                   | 22,560830                               | 82                       | 22                   |
| 25             | 4              | 21             | 25                                      | 4              | 22             |                                         |                          |                      | 28,011769                               | 42                       | 25                   |
| 26             | 4              | 22             | 26                                      | 4              | 23             |                                         |                          |                      | 34,061554                               | -22                      | 44                   |
| 27             | 4              | 23             | 27                                      | 4              | 24             | 28,390387                               | 2                        | 26                   |                                         |                          |                      |
| 28             | 4              | 24             | 28                                      | 4              | 25             | 34,492068                               | -8                       | 29                   |                                         |                          |                      |
| 27             | 5              | 22             | 27                                      | 5              | 23             |                                         |                          |                      | 10,996003                               | -48                      | 49                   |
| 30             | 5              | 25             | 30                                      | 5              | 26             |                                         |                          |                      | 23,922460                               | -30                      | 55                   |

 $\nu_g$  = gemessene Frequenz $\nu_b - \nu_g$  = Differenz von berechneter und gemessener Frequenz $\varsigma$  = Standardabweichung

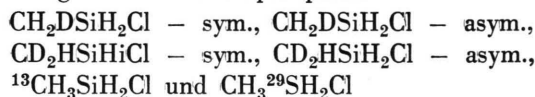
Tab. 4. Effektive Rotationskonstanten, effektive Trägheitsmomente und Zentrifugalverzerrungskonstanten.

|                                                   | Rotationskonstanten [GHz]     | Trägheitsmomente [AME Å <sup>2</sup> ]     | Zentrifugalverzerrungskonstanten [MHz] |
|---------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl | <i>A</i> 16,110945 ± 0,000121 | <i>I<sub>a</sub></i> 31,368427 ± 0,000236  | $\Delta J$ 2,1831 ± 0,0868             |
|                                                   | <i>B</i> 3,904428 ± 0,000004  | <i>I<sub>b</sub></i> 129,436373 ± 0,000133 | $\Delta JK$ -15,5892 ± 0,454           |
|                                                   | <i>C</i> 3,325555 ± 0,000003  | <i>I<sub>c</sub></i> 151,967115 ± 0,000137 | $\Delta K$ 163,8733 ± 9,07             |
| CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl | <i>A</i> 16,060830 ± 0,000166 | <i>I<sub>a</sub></i> 31,466307 ± 0,000325  | $\delta J$ 0,5640 ± 0,0027             |
|                                                   | <i>B</i> 3,806205 ± 0,000004  | <i>I<sub>b</sub></i> 132,776611 ± 0,000139 | $\delta K$ 7,4589 ± 0,710              |
|                                                   | <i>C</i> 3,251962 ± 0,000003  | <i>I<sub>c</sub></i> 155,406183 ± 0,000143 | $\Delta J$ 2,2474 ± 0,106              |
| CH <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl | <i>A</i> 13,173762 ± 0,000108 | <i>I<sub>a</sub></i> 38,362239 ± 0,000314  | $\Delta JK$ -14,5190 ± 0,457           |
|                                                   | <i>B</i> 3,790510 ± 0,000005  | <i>I<sub>b</sub></i> 133,326386 ± 0,000562 | $\Delta K$ 176,8706 ± 15,8             |
|                                                   | <i>C</i> 3,219300 ± 0,000005  | <i>I<sub>c</sub></i> 156,982885 ± 0,000243 | $\delta J$ 0,5228 ± 0,0042             |
| CH <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl | <i>A</i> 13,137899 ± 0,000168 | <i>I<sub>a</sub></i> 38,466957 ± 0,000492  | $\delta K$ 8,5665 ± 1,01               |
|                                                   | <i>B</i> 3,694791 ± 0,000007  | <i>I<sub>b</sub></i> 136,780403 ± 0,000259 | $\Delta J$ 1,6682 ± 0,108              |
|                                                   | <i>C</i> 3,147911 ± 0,000006  | <i>I<sub>c</sub></i> 160,542976 ± 0,000306 | $\Delta JK$ -8,2091 ± 0,243            |
| CD <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl | <i>A</i> 11,523804 ± 0,000085 | <i>I<sub>a</sub></i> 43,854876 ± 0,000324  | $\Delta K$ 83,4795 ± 6,08              |
|                                                   | <i>B</i> 3,403434 ± 0,000005  | <i>I<sub>b</sub></i> 148,489731 ± 0,000218 | $\delta J$ 0,5039 ± 0,0035             |
|                                                   | <i>C</i> 2,896453 ± 0,000004  | <i>I<sub>c</sub></i> 174,480649 ± 0,000241 | $\delta K$ 6,8032 ± 0,603              |
| CD <sub>3</sub> SiD <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl | <i>A</i> 11,486886 ± 0,000173 | <i>I<sub>a</sub></i> 43,995823 ± 0,000662  | $\Delta J$ 1,9825 ± 0,162              |
|                                                   | <i>B</i> 3,318997 ± 0,000005  | <i>I<sub>b</sub></i> 152,267387 ± 0,000229 | $\Delta JK$ -9,2778 ± 0,425            |
|                                                   | <i>C</i> 2,832784 ± 0,000005  | <i>I<sub>c</sub></i> 178,402236 ± 0,000315 | $\Delta K$ 104,0023 ± 11,1             |
|                                                   |                               |                                            | $\delta J$ 0,4627 ± 0,0058             |
|                                                   |                               |                                            | $\delta K$ 6,5225 ± 0,867              |
|                                                   |                               |                                            | $\Delta J$ 1,6293 ± 0,131              |
|                                                   |                               |                                            | $\Delta JK$ -9,2621 ± 0,456            |
|                                                   |                               |                                            | $\Delta K$ 61,5918 ± 3,92              |
|                                                   |                               |                                            | $\delta J$ 0,4402 ± 0,0024             |
|                                                   |                               |                                            | $\delta K$ 3,0165 ± 0,566              |
|                                                   |                               |                                            | $\Delta J$ 1,5447 ± 0,152              |
|                                                   |                               |                                            | $\Delta JK$ -9,0378 ± 0,293            |
|                                                   |                               |                                            | $\Delta K$ 51,4730 ± 9,83              |
|                                                   |                               |                                            | $\delta J$ 0,4227 ± 0,006              |
|                                                   |                               |                                            | $\delta K$ 1,1926 ± 1,04               |

wurden. Linien mit großen  $t(\Delta\nu)$ -Werten, die keinen ersichtlichen Fehler in der Messung oder Auswertung erkennen ließen, wurden für die Anpassungsrechnung mitverwendet.

Da die bisher vorliegenden Rotationskonstanten bzw. Trägheitsmomente eine  $r_0$ -Struktur lieferten, bei der die CH<sub>3</sub>-Gruppe stark von der Symmetrie C<sub>3v</sub> abwich, werden wir über die Strukturbestimmung erst dann berichten, wenn die zur Zeit laufenden Un-

tersuchungen über die Isotopenspezies



abgeschlossen sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie — Fonds der chemischen Industrie — für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> W. Zeil, R. Gegenheimer, S. Pferrer u. M. Dakkouri, Z. Naturforsch. **27 a**, 1150 [1972].

<sup>2</sup> W. Zeil u. B. Haas, Z. Naturforsch. **28 a**, 1230 [1973].

<sup>3</sup> V. Typke, M. Dakkouri u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **29 a**, 1081 [1974].

<sup>4</sup> H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **23 a**, 540 [1968].

<sup>5</sup> J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **46**, 1935 [1967].

<sup>6</sup> V. Typke, Z. Naturforsch. **26 a**, 1775 [1971].

<sup>7</sup> W. H. Kirchhoff, J. Mol. Spectry. **41**, 333 [1972].

<sup>8</sup> H. J. Kohrmann u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **30 a**, 183 [1975].