

## Mikrowellenspektrum und Struktur von Tribromsilan

M. MITZLAFF, R. HOLM und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **23 a**, 65—67 [1968]; eingegangen am 14. September 1967)

The microwave spectra of  $\text{SiHBr}_3$  and  $\text{SiDBr}_3$  have been investigated in the region from 28 to 40 GHz. From the rotational constants the following structural parameters were derived by a least square method:

$$d_{\text{Si-H}} = (1,494 \pm 0,009) \text{ \AA}, \quad d_{\text{Si-Br}} = (2,170 \pm 0,001) \text{ \AA}, \quad \sphericalangle \text{Br-Si-Br} = (111,36 \pm 0,25)^\circ.$$

The results are compared with those obtained for other Si-halogen-compounds.

### Mikrowellenspektrum und Struktur von Tribromsilan

Zur Strukturbestimmung von Tribromsilan wurden bisher nur ausführlich Elektronenstreuversuche von SPITZER, HOWELL und SHOEMAKER<sup>1</sup> unternommen, während auf Grund von IR- und Raman-Messungen<sup>2</sup> nur Vermutungen möglich waren. Die Fehlergrenzen dieser Untersuchungen sind so groß, daß sich über die Veränderung des Si-Halogenabstandes mit zunehmender Bromierung nichts aussagen läßt. Da besonders über  $d_{\text{Si-H}}$  keine genauen Angaben vorlagen, haben wir im Rahmen unserer mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen an Si-Halogenverbindungen das Rotationspektrum von Tribromsilan ( $\text{SiHBr}_3$  und  $\text{SiDBr}_3$ ) vermessen.

### Experimentelles und Spektrum

Tribromsilan wurde in Analogie zum Trichlorsilan<sup>3</sup> unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durch Überleiten von Bromwasserstoff über Si-Pulver bei einer Temperatur zwischen 360° und 400°C hergestellt. Dabei wurde der Bromwasserstoff durch Zutropfen von Brom zu einem Gemisch von 2 Teilen Wasser und einem Teil rotem Phosphor gewonnen. Die Verwendung von schwerem Wasser ergab unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen DBr. Das erhaltene Rohgemisch wurde destilliert und die Fraktion mit dem Siedebereich 109° bis 111°C verwendet. Bei der Überprüfung der Reinheit der Substanzen mit dem Massenspektrometer ergab sich für  $\text{SiDBr}_3$  ein Deuterierungsgrad von mehr als 97%.

Die Messungen wurden mit einem Stark-Mikrowellenspektrographen mit 20 kHz Rechteckmodulation bei -75°C im Bereich von 28 bis 40 GHz durchgeführt. Es konnte bei Drucken zwischen 0,01

und 0,1 Torr und bei Feldstärken von 300 bis 500 Volt/cm gearbeitet werden. Die gemessenen Frequenzen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Die Werte  $\nu_{\text{ber}}$  sind mit folgenden Rotationskonstanten [MHz] berechnet:

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
$\text{Si}^{28}\text{HBr}_2^{79}\text{Br}^{81}$	968,075	952,826	501,416
$\text{Si}^{28}\text{HBr}^{79}\text{Br}_2^{81}$	960,262	945,122	499,570
$\text{Si}^{28}\text{DBr}_2^{79}\text{Br}^{81}$	960,000	945,003	500,992
$\text{Si}^{28}\text{DBr}^{79}\text{Br}_2^{81}$	952,531	937,307	489,266

Die angegebenen Frequenzen sind maximal 0,05 MHz ungenau. Die Komponenten eines Überganges der asymmetrischen Spezies liegen dichter zusammen als bei Trichlorsilan ( $\kappa = 0,94$  gegen 0,85).

Die untersuchten Übergänge ( $J > 14$ ) erschienen bei den symmetrischen Spezies als starke, unaufgespaltene Linien, die von mehreren Schwingungssatelliten begleitet waren. Diese führen wir auf die leicht anregbaren Si-Br-Valenz- und Deformationsschwingungen zurück. Auch bei jeder Liniengruppe eines Überganges der asymmetrischen Spezies traten vor allem auf der Seite höherer Frequenzen intensive Schwingungssatelliten auf. Die Intensität der Absorptionslinien nahm für die tieferen Übergänge sehr stark ab, so daß Quadrupolaufspaltungen und Starksatelliten analog zu Trichlorsilan<sup>3</sup> nicht untersucht werden konnten.

Bei Vernachlässigung einer Verschiebung des Linienmaximums durch Quadrupoleffekte erhält man das Spektrum der symmetrischen Spezies aus der Formel:

$$\nu = 2 B_0 (J + 1) - 4 D_J (J + 1)^3 - 2 D_{JK} (J + 1) K^2.$$

<sup>1</sup> R. SPITZER, W. I. HOWELL u. V. SHOEMAKER, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 62 [1942].

<sup>2</sup> F. HALVERSON, Rev. Mod. Phys. **19**, 117 [1947].

<sup>3</sup> M. MITZLAFF, R. HOLM u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **22 a**, 1415 [1967].

Molekül	Übergang	$\nu_{\text{ber}}$ MHz	$\nu_{\text{gem}}$ MHz	
Si <sup>28</sup> HBr <sub>2</sub> <sup>79</sup> Br <sup>81</sup>	17 <sub>1601</sub> → 18 <sub>1701</sub>	34 565,26	34 565,22	
	17 <sub>1305</sub> → 18 <sub>1405</sub>	34 559,77	34 560,08	
	17 <sub>1107</sub> → 18 <sub>1207</sub>	34 567,37	34 567,80	
	17 <sub>1007</sub> → 18 <sub>1107</sub>			
	17 <sub>1008</sub> → 18 <sub>1108</sub>	34 569,21	34 569,60	
	17 <sub>0908</sub> → 18 <sub>1008</sub>			
	17 <sub>0612</sub> → 18 <sub>0712</sub>	34 572,50	34 572,63	
	17 <sub>0512</sub> → 18 <sub>0612</sub>			
	17 <sub>0513</sub> → 18 <sub>0613</sub>			
	17 <sub>0413</sub> → 18 <sub>0513</sub>	34 572,88	34 572,63	
	17 <sub>0216</sub> → 18 <sub>0316</sub>			
	17 <sub>0116</sub> → 18 <sub>0216</sub>	34 573,63	34 573,52	
	17 <sub>0315</sub> → 18 <sub>0415</sub>			
	17 <sub>0215</sub> → 18 <sub>0315</sub>	34 573,43		
	Si <sup>28</sup> HBr <sub>2</sub> <sup>79</sup> Br <sub>2</sub> <sup>81</sup>	17 <sub>1601</sub> → 18 <sub>1701</sub>	34 286,80	34 286,80
		17 <sub>1305</sub> → 18 <sub>1405</sub>	34 280,49	34 280,96
		17 <sub>1107</sub> → 18 <sub>1207</sub>	34 288,08	34 287,85
17 <sub>1007</sub> → 18 <sub>1107</sub>				
17 <sub>1008</sub> → 18 <sub>1108</sub>		34 289,91	34 290,37	
17 <sub>0908</sub> → 18 <sub>1008</sub>				
17 <sub>0909</sub> → 18 <sub>1009</sub>		34 291,16	34 290,83	
17 <sub>0809</sub> → 18 <sub>0909</sub>				
17 <sub>0612</sub> → 18 <sub>0712</sub>		34 293,19	34 292,89	
17 <sub>0512</sub> → 18 <sub>0612</sub>				
17 <sub>0711</sub> → 18 <sub>0811</sub>				
17 <sub>0611</sub> → 18 <sub>0711</sub>		34 292,70		
Si <sup>28</sup> DBr <sub>2</sub> <sup>79</sup> Br <sup>81</sup>		17 <sub>1601</sub> → 18 <sub>1701</sub>	34 280,29	34 279,26
	17 <sub>1107</sub> → 18 <sub>1207</sub>	34 281,36	34 281,27	
	17 <sub>1007</sub> → 18 <sub>1107</sub>			
	17 <sub>0909</sub> → 18 <sub>1009</sub>	34 284,39	34 284,67	
	17 <sub>0809</sub> → 18 <sub>0909</sub>			
	17 <sub>0711</sub> → 18 <sub>0811</sub>	34 285,91	34 285,72	
	17 <sub>0611</sub> → 18 <sub>0711</sub>			
	17 <sub>0414</sub> → 18 <sub>0514</sub>	34 287,07	34 286,80	
	17 <sub>0314</sub> → 18 <sub>0414</sub>			
	17 <sub>0513</sub> → 18 <sub>0613</sub>			
	17 <sub>0413</sub> → 18 <sub>0513</sub>	34 286,77	34 286,80	
	17 <sub>0216</sub> → 18 <sub>0316</sub>			
	17 <sub>0116</sub> → 18 <sub>0216</sub>	34 287,51	34 287,50	
	17 <sub>0315</sub> → 18 <sub>0415</sub>			
	17 <sub>0215</sub> → 18 <sub>0315</sub>	34 287,31		
	Si <sup>28</sup> DBr <sub>2</sub> <sup>79</sup> Br <sub>2</sub> <sup>81</sup>	17 <sub>1601</sub> → 18 <sub>1701</sub>	34 006,91	34 006,91
		17 <sub>1305</sub> → 18 <sub>1405</sub>	34 000,56	34 000,71
17 <sub>1205</sub> → 18 <sub>1305</sub>		34 000,12	34 000,03	
17 <sub>1008</sub> → 18 <sub>1108</sub>		34 010,04	34 010,01	
17 <sub>0908</sub> → 18 <sub>1008</sub>				
17 <sub>0909</sub> → 18 <sub>1009</sub>		34 011,30	34 010,93	
17 <sub>0809</sub> → 18 <sub>0909</sub>				
17 <sub>0711</sub> → 18 <sub>0811</sub>		34 012,84	34 012,47	
17 <sub>0611</sub> → 18 <sub>0711</sub>				
17 <sub>0414</sub> → 18 <sub>0514</sub>		34 014,03	34 013,78	
17 <sub>0314</sub> → 18 <sub>0414</sub>				
17 <sub>0513</sub> → 18 <sub>0613</sub>				
17 <sub>0413</sub> → 18 <sub>0513</sub>		34 013,73		

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der asymmetrischen Spezies.

mit den Zentrifugalaufweitungskonstanten  $D_J$  und  $D_{JK}$ . Ohne Berücksichtigung des Termes mit  $D_{JK}$  ergibt sich aus den Frequenzen in Tab. 2:

	$B_0$ Mhz	$D_J$ kHz
	MHz	kHz
Si <sup>28</sup> HBr <sub>3</sub> <sup>79</sup>	968,302	0,163
Si <sup>28</sup> HBr <sub>3</sub> <sup>81</sup>	945,110	0,157
Si <sup>28</sup> DBr <sub>3</sub> <sup>79</sup>	960,097	0,149
Si <sup>28</sup> DBr <sub>3</sub> <sup>81</sup>	937,274	0,144

Absorptionslinien für Si<sup>29/30</sup>-Spezies konnten nicht einwandfrei identifiziert werden.

Molekül	$J \rightarrow J'$	$\nu$ MHz	$B$ MHz
Si <sup>28</sup> HBr <sub>3</sub> <sup>79</sup>	14 → 15	29 046,937	968,231
	15 → 16	30 983,020	968,219
	16 → 17	32 919,114	968,209
	17 → 18	34 855,095	968,197
	18 → 19	36 791,068	968,186
	19 → 20	38 726,991	968,175
Si <sup>28</sup> HBr <sub>3</sub> <sup>81</sup>	14 → 15	28 351,140	945,038
	15 → 16	30 240,880	945,028
	16 → 17	32 130,612	945,018
	17 → 18	34 020,252	945,007
	18 → 19	35 909,949	944,995
	19 → 20	37 799,304	944,983
Si <sup>28</sup> DBr <sub>3</sub> <sup>79</sup>	14 → 15	28 800,901	960,030
	15 → 16	30 720,636	960,020
	16 → 17	32 640,396	960,012
	17 → 18	34 559,880	959,997
	18 → 19	36 479,713	959,992
	19 → 20	38 399,118	959,978
Si <sup>28</sup> DBr <sub>3</sub> <sup>81</sup>	15 → 16	29 990,370	937,199
	16 → 17	31 864,464	937,190
	17 → 18	33 738,426	937,179
	18 → 19	35 612,592	937,173
	19 → 20	37 486,298	937,157
	20 → 21	39 360,120	937,146

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der symmetrischen Spezies.

Bei den Rotationslinien der symmetrischen Fälle konnte bis  $J = 20$  keine  $K$ -Aufspaltung aufgelöst werden. Jedoch zeigten diese Linien mit wachsendem  $J$  eine immer stärker ausgeprägte Unsymmetrie durch einen steileren Anstieg auf der Seite tieferer Frequenzen. Der flachere Abfall auf der Seite höherer Frequenzen läßt dann auf eine negative Zentrifugalaufweitungskonstante  $D_{JK}$  schließen, wie es für ein Molekül  $XYZ_3$  mit dem Schwerpunkt innerhalb der  $YZ_3$ -Pyramide zu erwarten ist. Aus der Linienbreite läßt sich die Größenordnung folgendermaßen abschätzen: Für Moleküle mit großem Trägheitsmoment bezüglich der Figurenachse ist die Besetzungsdichte der einzelnen  $K$ -Niveaus fast gleich. Die Linienintensität nimmt proportional  $(1 - K^2/(J+1)^2)$  ab. Daraus folgt, daß für den Übergang  $J = 19 \rightarrow 20$  die Linie für  $K = 14$  etwa

halb so intensiv ist wie die für  $K=0$ . Aus einer gemessenen halben Halbwertsbreite von 400 kHz ergibt sich somit als obere Grenze

$$D_{JK} = -0,1 \text{ kHz}.$$

### Struktur

Das H-Atom liefert nur einen geringen Beitrag zum Trägheitsmoment des Moleküls. Daher ist zur genauen Bestimmung von  $d_{\text{SiH}}$  die Untersuchung der deuterierten Spezies erforderlich. Mit diesen steht eine Rotationskonstante mehr als notwendig zu einer  $r_0$ -Strukturbestimmung zur Verfügung. Als beste Anpassung ergaben sich folgende Strukturparameter:

$$\begin{aligned} d_{\text{Si-H}} &= (1,494 \pm 0,009) \text{ \AA}, \\ d_{\text{Si-Br}} &= (2,170 \pm 0,001) \text{ \AA}, \\ \sphericalangle \text{Br-Si-Br} &= (111,36 \pm 0,25)^\circ. \end{aligned}$$

Diese Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen von <sup>1</sup>, dürften aber erheblich genauer sein.

Wie man aus sterischen Gründen erwartet, ist der Winkel Br—Si—Br etwas größer als der Winkel Cl—Si—Cl bei Trichlorsilan<sup>3</sup>, der fast dem Tetraederwinkel entspricht. Der Si—H-Abstand muß kürzer angenommen werden als in <sup>2</sup> vermutet. Die

Angabe von 1,57 Å aus dem Mikrowellenspektrum von SiH<sub>3</sub>Br<sup>4</sup> erscheint uns zu groß; denn bei SiH<sub>3</sub>F und SiHF<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>Cl und SiHCl<sub>3</sub> unterscheiden sich die Si—H-Abstände maximal nur um 2%. Die Unsicherheit ist vermutlich dadurch entstanden, daß keine D-Substitution vorgenommen wurde.

Bei der Betrachtung von  $d_{\text{Si-H}}$  aus den  $r_0$ -Strukturen in der Reihe SiHF<sub>3</sub>, SiHCl<sub>3</sub> und SiHBr<sub>3</sub> ist eine Zunahme von  $(1,455 \pm 0,005) \text{ \AA}^5$  über  $(1,472 \pm 0,002) \text{ \AA}^6$  zu  $(1,494 \pm 0,009) \text{ \AA}$  zu beobachten. Die Untersuchungen zeigen weiter, daß die Verkürzung der Si-Halogenbindung mit zunehmender Halogensubstitution des Monosilans auch bei Brom auftritt. Der Si—Br-Abstand nimmt von  $(2,209 \pm 0,001) \text{ \AA}$  bei SiH<sub>3</sub>Br<sup>4</sup> auf  $(2,170 \pm 0,001) \text{ \AA}$  bei SiHBr<sub>3</sub> ab.

Die Verkürzung der X-Halogenbindung ist für X=C und Si gemeinsam, wenn sie auch wahrscheinlich verschiedene Ursachen hat. Dagegen ist die Änderung der X—H-Bindung für X=C und Si entgegengesetzt<sup>7</sup>.

Wir danken Herrn Dr. K. H. LEBERT für die Aufnahme der Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für personelle und sachliche Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet. — Die Rechnungen wurden zum Teil im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt.

<sup>4</sup> A. H. SHARBAUGH, J. K. BRAGG, T. C. MADISON u. V. G. THOMAS, Phys. Rev. **76**, 1419 [1949].

<sup>5</sup> G. A. HEATH, L. F. THOMAS u. J. SHERIDAN, Trans. Faraday Soc. **50**, 779 [1954].

<sup>6</sup> Aus den Daten von <sup>3</sup> errechneter  $r_0$ -Wert.

<sup>7</sup> Q. WILLIAMS, J. T. COX u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **20**, 1524 [1952].