

## Mikrowellenspektrum, Struktur und Dipolmoment von Trichlorsilan und Methyltrichlorsilan

M. MITZLAFF, R. HOLM und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch., 22 a, 1415–1418 [1967]; eingegangen am 31. Mai 1967)

The rotational spectrum of several isotopic species of  $\text{HSiCl}_3$  and  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  was studied in the region from 8 to 40 Gc. From the derived rotational constants the following structural parameters were obtained using KRAITCHMAN's equations:

$$d_{\text{Si-H}} = (1.4655 \pm 0.0002) \text{ \AA}, \quad d_{\text{Si-Cl}} = (2.0118 \pm 0.0009) \text{ \AA}, \quad \angle \text{Cl-Si-Cl} = (110.60 \pm 0.25)^\circ.$$

Furthermore the constants for centrifugal distortion  $D_J = (1.2 \pm 0.4) \text{ kc}$  for  $\text{HSiCl}_3$  and  $D_J = (0.19 \pm 0.04) \text{ kc}$  for  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , for the quadrupole coupling  $eQV_{zz} = +12.8 \text{ Mc}$  and the dipole moment  $\mu = (0.86 \pm 0.01) \text{ D}$  for  $\text{HSiCl}_3$  and  $\mu = (1.91 \pm 0.01) \text{ D}$  for  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  were determined. The interaction of the overall-rotation with the internal rotation is discussed for  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , and the hindering barrier is estimated to be less than  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{HSiCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  wurden zuerst von MOCKLER–BAILEY–GORDY<sup>1</sup> untersucht. Dabei blieben jedoch mehrere Fragen ungelöst. GORDY und Mitarbeiter gaben eine zu den beiden von ihnen gemessenen Rotationskonstanten passende  $r_0$ -Struktur an. Durch die Beobachtung zusätzlicher Isotopenspezies läßt sich eine vollständige  $r_s$ -Struktur ermitteln. Da die Berücksichtigung der Quadrupolkopplung der drei Chlorkerne sowie der Effekte der Zentrifugalaufweitung und der leicht anregbaren Deformationsschwingungen der Si–Cl-Bindungen sehr schwierig ist, wurden diese bisher nicht betrachtet. Bei  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  kommt noch die Torsionsschwingung hinzu. Aus dem STARK-Effekt der intensivsten Rotationslinien kann das Dipolmoment der Moleküle errechnet werden.

### I. Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem STARK-Mikrowellenspektrographen im Bereich von 8 bis 40 GHz meist bei  $-75^\circ\text{C}$  durchgeführt. Zur Modulation verwendeten wir eine 20 kHz Rechteckspannung. Bei der Aufnahme der Spektren reichten Feldstärken bis zu  $300 \text{ V/cm}$  aus. Die Linien der häufigsten Isotopenspezies waren sehr intensiv, so daß bei Drucken unter  $10^{-3}$  Torr gearbeitet werden konnte. Die Linien der symmetrischen Spezies mit  $\text{Si}^{29}$ ,  $\text{Si}^{30}$  und  $\text{C}^{13}$  wurden im natürlichen Isotopengemisch gefunden.

$\text{DSiCl}_3$  ließ sich nach folgendem Verfahren (ähnlich<sup>2</sup>) mit fast quantitativer Ausbeute herstellen: Man leitet  $\text{DCl}$  (aus  $\text{D}_2\text{SO}_4$  und gut getrocknetem  $\text{NaCl}$ ) unter strengem Ausschluß von  $\text{H}_2\text{O}$  bei 300 bis  $350^\circ\text{C}$  durch ein Glasrohr mit sorgfältig getrocknetem Siliciumpulver, dem etwa 12%  $\text{CuCl}_2$  beigemischt waren.

Molekül	$J \rightarrow J'$	$\nu$ in MHz
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	3 → 4	19 780,88
	5 → 6	29 669,27
	6 → 7	34 613,35
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	7 → 8	39 557,70
	5 → 6	28 153,94
	6 → 7	32 845,84
$\text{HSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$	7 → 8	37 537,67
	5 → 6	29 630,43
	6 → 7	34 568,73
$\text{HSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$	7 → 8	39 506,63
	5 → 6	29 592,96
	6 → 7	34 524,84
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	7 → 8	39 455,87
	3 → 4	19 406,72
	5 → 6	29 110,14
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	6 → 7	33 961,72
	7 → 8	38 812,91
	7 → 8	36 860,85
$\text{DSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$	6 → 7	33 921,16
	5 → 6	29 074,80
	7 → 8	38 766,50
$\text{DSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$	5 → 6	29 041,20
	6 → 7	33 881,26
	7 → 8	38 721,22
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	4 → 5	17 697,50
	5 → 6	21 237,53
	7 → 8	28 316,25
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	8 → 9	31 855,76
	9 → 10	35 395,15
	8 → 9	30 598,12
$\text{C}^{13}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	9 → 10	33 997,42
	8 → 9	31 343,76

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der symmetrischen Spezies.

Die in der auf  $-190^\circ\text{C}$  gekühlten Vorlage aufgefängende Substanz wurde destilliert und die Probe mit dem Siedebereich  $31$  bis  $33^\circ\text{C}$  verwendet. Die Aufnahme eines Massenspektrums ergab einen Deuterierungsgrad von mehr als 99%.

<sup>1</sup> R. C. MOCKLER, J. H. BAILEY u. W. GORDY, J. Chem. Phys. 21, 1710 [1953].

<sup>2</sup> E. BRAUER, Handbuch der anorganischen präparativen Chemie, Band I, 613 ff., Enke Verlag, Stuttgart 1960.

Molekül	Übergang	$\nu_{\text{ber}}$ in MHz	$\nu_{\text{gem}}$ in MHz
HSi <sup>28</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup>	6 <sub>52</sub> → 7 <sub>62</sub>	34058,13	34058,01
	6 <sub>42</sub> → 7 <sub>52</sub>	33836,17	33836,11
	6 <sub>33</sub> → 7 <sub>43</sub>	33973,80	33973,73
	6 <sub>43</sub> → 7 <sub>53</sub>	33993,36	33993,50
	6 <sub>24</sub> → 7 <sub>34</sub>	33999,06	33999,63
	6 <sub>15</sub> → 7 <sub>25</sub>	34005,97	34006,97
	6 <sub>25</sub> → 7 <sub>35</sub>	34005,98	
HSi <sup>28</sup> Cl <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>37</sup>	6 <sub>52</sub> → 7 <sub>62</sub>	33469,74	33468,78
	6 <sub>42</sub> → 7 <sub>52</sub>	33246,22	33246,23
	6 <sub>33</sub> → 7 <sub>43</sub>	33384,38	33384,30
	6 <sub>43</sub> → 7 <sub>53</sub>	33404,41	33404,19
	6 <sub>24</sub> → 7 <sub>34</sub>	33410,04	33410,31
	6 <sub>15</sub> → 7 <sub>25</sub>	33417,03	33417,03
	6 <sub>25</sub> → 7 <sub>35</sub>	33417,04	
DSi <sup>28</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup>	6 <sub>52</sub> → 7 <sub>62</sub>	33424,99	33425,08
	6 <sub>34</sub> → 7 <sub>44</sub>	33368,30	33368,54
	6 <sub>33</sub> → 7 <sub>43</sub>	33343,27	33343,35
	6 <sub>43</sub> → 7 <sub>53</sub>	33362,27	33362,42
	6 <sub>25</sub> → 7 <sub>35</sub>	33374,46	33374,32
	6 <sub>15</sub> → 7 <sub>25</sub>	33374,47	
	6 <sub>16</sub> → 7 <sub>26</sub>	33377,83	33377,38
DSi <sup>28</sup> Cl <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>37</sup>	6 <sub>42</sub> → 7 <sub>52</sub>	33210,14	33210,20
	6 <sub>52</sub> → 7 <sub>62</sub>	32856,02	32856,08
	6 <sub>33</sub> → 7 <sub>43</sub>	32774,18	32774,31
	6 <sub>43</sub> → 7 <sub>53</sub>	32793,35	32793,48
	6 <sub>24</sub> → 7 <sub>34</sub>	32798,77	32798,43
	6 <sub>15</sub> → 7 <sub>25</sub>	32805,47	32806,65
	6 <sub>25</sub> → 7 <sub>35</sub>	32805,48	
C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> Si <sup>28</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup>	8 <sub>72</sub> → 9 <sub>82</sub>	31488,99	31489,84
	8 <sub>54</sub> → 9 <sub>64</sub>	31406,85	31406,48
	8 <sub>62</sub> → 9 <sub>72</sub>	31262,17	31262,19
	8 <sub>53</sub> → 9 <sub>63</sub>	31353,96	31354,32
	8 <sub>63</sub> → 9 <sub>73</sub>	31410,24	31410,52
	8 <sub>44</sub> → 9 <sub>54</sub>	31402,87	31403,82
	8 <sub>35</sub> → 9 <sub>45</sub>	31414,46	31414,83
	8 <sub>45</sub> → 9 <sub>55</sub>	31414,59	
	C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> Si <sup>28</sup> Cl <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>37</sup>	8 <sub>72</sub> → 9 <sub>82</sub>	31069,24
8 <sub>54</sub> → 9 <sub>64</sub>		30988,08	30987,73
8 <sub>62</sub> → 9 <sub>72</sub>		30843,68	30843,73
8 <sub>53</sub> → 9 <sub>63</sub>		30936,09	30936,08
8 <sub>63</sub> → 9 <sub>73</sub>		30991,22	30991,15
8 <sub>44</sub> → 9 <sub>54</sub>		30984,22	30985,10
8 <sub>35</sub> → 9 <sub>45</sub>		30995,62	30996,08
8 <sub>45</sub> → 9 <sub>55</sub>		30995,74	

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der unsymmetrischen Spezies.

Parameter	$r_s$	$r_0$	Röntgen <sup>6</sup>	Elektronenbeugung <sup>6</sup>
$d_{\text{H-Si}}$ [Å]	1,4655 ± 0,0002	1,47	—	—
$d_{\text{Si-Cl}}$ [Å]	2,0118 ± 0,0009	2,021 ± 0,002	1,98 ± 0,02	2,01 ± 0,03
$d_{\text{Cl-Cl}}$ [Å]	3,3079 ± 0,0009	3,299	3,27 ± 0,03	3,39 ± 0,03
Pyramidenhöhe SiCl <sub>3</sub> [Å]	0,6324 ± 0,0008	0,673	0,62 ± 0,20	0,62 ± 0,20
∠ H—Si—Cl	(108,32 ± 0,25)°	109,55°	—	—
∠ Cl—Si—Cl	(110,60 ± 0,25)°	(109,36 ± 0,25)°	(111,5 ± 1)°	(110 ± 1)°

Tab. 4. Strukturparameter von Trichlorsilan.

<sup>3</sup> R. HOLM U. M. MITZLAFF, Z. Naturforschg. **22** a, 288 [1967].<sup>4</sup> J. KRAITCHMAN, Am. J. Phys. **21**, 17 [1953].

Die gemessenen Frequenzen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt, wobei die Werte für HSiCl<sub>3</sub> (z. Tl. korrigiert) aus <sup>3</sup> übernommen wurden. Die Frequenzen wurden besonders für den Übergang 6 → 7 sehr sorgfältig bestimmt und sind maximal 0,07 MHz ungenau. Die berechneten Frequenzen ergeben sich aus den Konstanten der Tab. 3.

## II. Struktur

Aus den Rotationskonstanten der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Isotopenspezies läßt sich für Trichlorsilan nach der Methode von KRAITCHMAN <sup>4, 5</sup> eine vollständige  $r_s$ -Struktur ermitteln, und es stehen noch zusätzliche Kombinationen zur Fehlerbestimmung zur Verfügung.

Da in die Formeln nach KRAITCHMAN nur  $\Delta I$ -Werte eingehen, ist es vorteilhaft, zur Strukturbestimmung nur Rotationskonstanten eines Überganges heranzuziehen; man braucht dann nicht die Effekte der

Molekül	$J \rightarrow J'$	$A$ in MHz	$B$ in MHz	$C$ in MHz
HSi <sup>28</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup>	6 → 7	2472,061	2388,281	1291,579
HSi <sup>28</sup> Cl <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>37</sup>	6 → 7	2429,887	2346,346	1267,913
DSi <sup>28</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup>	6 → 7	2425,489	2344,564	1288,391
DSi <sup>28</sup> Cl <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>37</sup>	6 → 7	2384,497	2304,237	1267,143
HSi <sup>28</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	6 → 7	—	2472,382	—
HSi <sup>28</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup>	6 → 7	—	2346,131	—
HSi <sup>29</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	6 → 7	—	2469,194	—
HSi <sup>30</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	6 → 7	—	2466,060	—
DSi <sup>28</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	6 → 7	—	2425,837	—
DSi <sup>28</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup>	6 → 7	—	2303,850	—
DSi <sup>29</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	6 → 7	—	2422,939	—
DSi <sup>30</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	6 → 7	—	2420,090	—
C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> Si <sup>28</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup>	8 → 9	1767,842	1724,925	1300,318
C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> Si <sup>28</sup> Cl <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>37</sup>	8 → 9	1744,527	1701,674	1272,633
C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> Si <sup>28</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	8 → 9	—	1769,764	—
C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> Si <sup>28</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup>	8 → 9	—	1699,896	—
C <sup>13</sup> H <sub>3</sub> Si <sup>28</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>35</sup>	8 → 9	—	1741,320	—

Tab. 3. Rotationskonstanten zur Bestimmung der  $r_s$ -Struktur (ohne Berücksichtigung von Quadrupolkopplung und  $D_J$ ).<sup>5</sup> C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].<sup>6</sup> Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 15, Band Si-B, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.

Zentrifugalaufweitung und Quadrupolkopplung, die für die asymmetrischen Spezies nicht untersucht wurden, zu berücksichtigen, da sie für alle Konstanten näherungsweise gleiche Beiträge liefern. Die für  $\text{HSiCl}_3$  zugrunde gelegten Konstanten des  $6 \rightarrow 7$ -Überganges ( $8 \rightarrow 9$ -Überganges für  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) befinden sich in Tab. 3. Die daraus errechneten  $r_s$ -Werte sind den  $r_0$ -Werten aus <sup>1</sup> und Literaturwerten aus <sup>6</sup> in Tab. 4 gegenübergestellt.

Da, wie COSTAIN <sup>5</sup> gezeigt hat,  $r_e < r_s < r_0$  ist, reproduziert die  $r_s$ -Struktur nicht die gemessenen Rotationskonstanten, sondern liefert größere Werte (z. B.  $B_s [\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}] = 2477,133$  MHz gegen  $B_0 = 2472,611$  MHz). Die Übereinstimmung der  $r_s$ -Werte mit den Daten aus RÖNTGEN-Spektroskopie und Elektronenbeugung ist, wie aus der Tab. 4 ersichtlich, besser als bei den  $r_0$ -Werten.

Bei  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  liegt das Si-Atom nur etwa  $0,28 \text{ \AA}$  (gegenüber  $0,52 \text{ \AA}$  bei  $\text{HSiCl}_3$ ) vom Schwerpunkt entfernt, so daß eine  $\text{Si}^{29}/\text{Si}^{30}$ -Substitution nur eine sehr geringe Änderung in den Rotationskonstanten ergibt. Die zugehörigen Linien konnten nicht einwandfrei identifiziert werden, da sie von den STARK-Satelliten der Linien des Grundzustandes und des ersten angeregten Torsionszustandes von  $\text{CH}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3$  überdeckt werden. Dagegen wurde die Linie von  $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{35}$  beobachtet. Eine Bestimmung der  $r_0$ -Struktur bestätigt die Angaben von <sup>1</sup>. Deuterierte Spezies zur  $r_s$ -Bestimmung sind noch zu vermessen.

### III. Quadrupolkopplung und Zentrifugalaufweitung

Von  $\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$  wurde der Übergang  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $K=1$  vermessen und mit dem theoretischen Spek-

Molekül	$B$ in MHz
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	2472,611
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	2346,229
$\text{HSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$	2469,304
$\text{HSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$	2466,171
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	2425,945
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	2304,012
$\text{DSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$	2423,058
$\text{DSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$	2420,142
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	1769,798
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	1699,917

Tab. 5. Rotationskonstanten unter Berücksichtigung von Quadrupolkopplung und  $D_J$ .

trum von LONG-WILLIAMS-WEATHERLY <sup>7</sup> verglichen. Es wurden zwei Linien bei 9889,80 und 9891,41 MHz gefunden. Da wegen der geringen Intensität bei Drucken von  $6$  bis  $8 \cdot 10^{-2}$  Torr gearbeitet werden mußte, war die Aufspaltung nur schwach ausgeprägt. Wir möchten daher den daraus errechneten Wert

$$e Q V_{zz} = +12,8 \text{ MHz}$$

nur als Richtwert betrachten. Wegen der relativ intensiven Schwingungssatelliten wurden schwächere Linien des  $1 \rightarrow 2$ -Überganges nicht untersucht. Beim Übergang  $2 \rightarrow 3$  war keine einwandfreie Aufspaltung zu beobachten. Nach der Theorie von WOLFE <sup>8</sup> gehört die intensivste Hyperfeinstrukturkomponente eines Überganges  $J \rightarrow J+1$  zu  $K=1$  und  $F=J+7/2 \rightarrow J+9/2$ . Sein Ausdruck für die Frequenzverschiebung durch Quadrupolkopplung lautet:

$$\Delta\nu_Q = \beta(J) \cdot e Q V_{zz}$$

mit

$$\beta(J) = -0,75 \frac{(J+1)(J+2) + (4J+7)}{(2J+5)(2J+3)(J+2)(J+1)}$$

Berücksichtigt man dies mit dem Wert  $e Q V_{zz} = +12,8$  MHz, so erhält man die Rotationskonstanten in Tabelle 5 und für die Zentrifugalaufweitung einen Wert:

$$D_J = (1,4 \pm 0,4) \text{ kHz} \quad \text{für } \text{HSiCl}_3,$$

$$D_J = (0,19 \pm 0,04) \text{ kHz} \quad \text{für } \text{CH}_3\text{SiCl}_3.$$

### IV. Dipolmoment

Ein symmetrischer Kreisel ohne Quadrupolaufspaltung besitzt für  $K \neq 0$  linearen STARK-Effekt, während die einzelnen Hyperfeinstrukturkomponen-

$E$ V/cm	$\Delta\nu$ MHz	$\mu$ D
434,8	12,68	0,870
543,5	15,66	0,859
652,2	18,78	0,859
760,9	21,50	0,843
869,6	24,68	0,846

Tab. 6. Dipolmomentmessung am 2. STARK-Satelliten des  $3 \rightarrow 4$ -Überganges von  $\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$ .

$E$ V/cm	$\Delta\nu$ MHz	$\mu$ D
652,2	24,07	1,928
760,9	28,03	1,924
869,6	31,99	1,920
977,9	35,29	1,883
1087,2	39,47	1,896
1196,0	43,87	1,917
1303,8	48,27	1,933

Tab. 7. Dipolmomentmessung am 4. STARK-Satelliten des  $5 \rightarrow 6$ -Überganges von  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{35}$ .

<sup>7</sup> M. W. LONG, Q. WILLIAMS u. T. L. WEATHERLY, J. Chem. Phys. **33**, 508 [1960].

<sup>8</sup> P. N. WOLFE, J. Chem. Phys. **25**, 976 [1956].

ten quadratischen STARK-Effekt zeigen. Ist jedoch die Quadrupolaufspaltung wesentlich geringer als der Abstand der STARK-Satelliten, was in unseren Fällen für Übergänge mit  $J > 3$  und Feldstärken  $E > 300 \text{ V pro cm}$  sicher erfüllt ist, so erhält man wieder linearen STARK-Effekt. Die zu erwartende Hyperfeinstruktur der einzelnen Satelliten wurde nicht aufgelöst. Die Messungen wurden jeweils am intensivsten STARK-Satelliten ausgeführt, und zwar für  $\text{HSiCl}_3$ <sup>35</sup> beim Übergang  $3 \rightarrow 4$  und für  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ <sup>35</sup> beim Übergang  $5 \rightarrow 6$ . Die Frequenzablagen bei den verschiedenen Feldstärken befinden sich in den Tabellen 6 und 7. Als Mittelwert ergab sich:

$$\mu = (0,86 \pm 0,01) \text{ D} \quad \text{für } \text{HSiCl}_3$$

in guter Übereinstimmung mit<sup>9</sup> und

$$\mu = (1,91 \pm 0,01) \text{ D} \quad \text{für } \text{CH}_3\text{SiCl}_3.$$

### V. Schwingungen

Bei beiden Molekülen wurden neben den Linien im Schwingungsgrundzustand auch bei  $-75^\circ \text{C}$  mehrere intensive Linien gefunden, die auf leicht anregbare ( $\omega \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) Deformationsschwingungen der Si-Cl-Bindungen zurückzuführen sind. Bei  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  rühren die intensivsten Linien auf der Seite tieferer Frequenzen der Linie des Grundzustandes von der Torsionsschwingung her. In<sup>10</sup> wurde ge-

zeigt, daß jeder Torsionszustand aus drei Unterniveaus besteht, von denen für  $K=0$  zwei zusammenfallen. Wenn eine leichte Gruppe ( $\text{CH}_3$ ) gegen eine schwere ( $\text{SiCl}_3$ ) Torsionsschwingungen ausführt, so ändert sich nach<sup>10</sup> die Aufspaltung eines gegebenen Torsionszustandes nur wenig mit  $K$ . Deshalb bleiben die beiden für  $K=0$  entarteten Unterniveaus dicht beieinander liegen für  $K < 5$ , und es sollten nur zwei Linien für jeden Torsionszustand beobachtet werden. Dies ist tatsächlich der Fall, jedoch ist beim ersten angeregten Zustand der Abstand der beiden Linien für  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ <sup>35</sup> wesentlich größer als für  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ <sup>37</sup>. Den gleichen Unterschied des Aufspaltungsbildes beobachteten wir auch bei  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , und wir wollen in einer späteren Arbeit genauer darauf eingehen. Aus dem Intensitätsverhältnis der Rotationslinie im Torsionsgrundzustand zu den beiden Linien im ersten angeregten Torsionszustand läßt sich das Hinderungspotential auf

$$V_3 < 200 \text{ cm}^{-1}$$

abschätzen.

Wir danken Herrn Dr. K. H. LEBERT für die Aufnahme der Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu Dank verpflichtet. — Ein Teil der Rechnungen wurde im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, ausgeführt.

<sup>9</sup> L. O. BROCKWAY u. I. E. COOP, Trans. Faraday Soc. **34**, 1429 [1938].

<sup>10</sup> J. S. KOEHLER u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **57**, 1006 [1940].