

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 HSiCl₃ and CH₃SiCl₃ 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 HSiCl₃ and $D_J = (0.19 \pm 0.04) \text{ kc}$ for CH₃SiCl₃, for the quadrupole coupling $eQV_{zz} = +12.8 \text{ Mc}$ and the dipole moment $\mu = (0.86 \pm 0.01) \text{ D}$ for HSiCl₃ and $\mu = (1.91 \pm 0.01) \text{ D}$ for CH₃SiCl₃ were determined. The interaction of the overall-rotation with the internal rotation is discussed for CH₃SiCl₃, and the hindering barrier is estimated to be less than 200 cm^{-1} .

HSiCl₃ und CH₃SiCl₃ wurden zuerst von MOCKLER–BAILEY–GORDY¹ 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 CH₃SiCl₃ 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°C durchgeführt. Zur Modulation verwendeten wir eine 20 kHz Rechteckspannung. Bei der Aufnahme der Spektren reichten Feldstärken bis zu 300 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 Si²⁹, Si³⁰ und C¹³ wurden im natürlichen Isotopengemisch gefunden.

DSiCl₃ ließ sich nach folgendem Verfahren (ähnlich²) mit fast quantitativer Ausbeute herstellen: Man leitet DCl (aus D₂SO₄ und gut getrocknetem NaCl) unter strengem Ausschluß von H₂O bei 300 bis 350 °C durch ein Glasrohr mit sorgfältig getrocknetem Siliciumpulver, dem etwa 12% CuCl₂ beigemischt waren.

Molekül	$J \rightarrow J'$	ν in MHz
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	3 → 4	19 780,88
	5 → 6	29 669,27
	6 → 7	34 613,35
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	7 → 8	39 557,70
	5 → 6	28 153,94
	6 → 7	32 845,84
HSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	7 → 8	37 537,67
	5 → 6	29 630,43
	6 → 7	34 568,73
HSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	7 → 8	39 506,63
	5 → 6	29 592,96
	6 → 7	34 524,84
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	7 → 8	39 455,87
	3 → 4	19 406,72
	5 → 6	29 110,14
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	6 → 7	33 961,72
	7 → 8	38 812,91
	7 → 8	32 253,90
DSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	7 → 8	36 860,85
	5 → 6	29 074,80
	6 → 7	33 921,16
DSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	7 → 8	38 766,50
	5 → 6	29 041,20
	6 → 7	33 881,26
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	7 → 8	38 721,22
	4 → 5	17 697,50
	5 → 6	21 237,53
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁷	7 → 8	28 316,25
	8 → 9	31 855,76
	9 → 10	35 395,15
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁷	8 → 9	30 598,12
	9 → 10	33 997,42
C ¹³ H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	8 → 9	31 343,76

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der symmetrischen Spezies.

Die in der auf -190°C gekühlten Vorlage aufzufangende Substanz wurde destilliert und die Probe mit dem Siedebereich 31 bis 33°C verwendet. Die Aufnahme eines Massenspektrums ergab einen Deuterierungsgrad von mehr als 99%.

¹ R. C. MOCKLER, J. H. BAILEY u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **21**, 1710 [1953].

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

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

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der unsymmetrischen Spezies.

Parameter	r_s	r_0	Röntgen ⁶	Elektronenbeugung ⁶
$d_{\text{H-Si}}$ [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 ₃ [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.

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

Die gemessenen Frequenzen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt, wobei die Werte für HSiCl₃ (z. Tl. korrigiert) aus ³ 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 ^{4, 5} eine vollständige r_s -Struktur ermitteln, und es stehen noch zusätzliche Kombinationen zur Fehlerbestimmung zur Verfügung.

Da in die Formeln nach KRAITCHMAN nur ΔI -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 ²⁸ Cl ₂ ³⁵ Cl ³⁷	6 → 7	2472,061	2388,281	1291,579
HSi ²⁸ Cl ³⁵ Cl ₂ ³⁷	6 → 7	2429,887	2346,346	1267,913
DSi ²⁸ Cl ₂ ³⁵ Cl ³⁷	6 → 7	2425,489	2344,564	1288,391
DSi ²⁸ Cl ³⁵ Cl ₂ ³⁷	6 → 7	2384,497	2304,237	1267,143
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	6 → 7	—	2472,382	—
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	6 → 7	—	2346,131	—
HSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	6 → 7	—	2469,194	—
HSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	6 → 7	—	2466,060	—
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	6 → 7	—	2425,837	—
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	6 → 7	—	2303,850	—
DSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	6 → 7	—	2422,939	—
DSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	6 → 7	—	2420,090	—
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₂ ³⁵ Cl ³⁷	8 → 9	1767,842	1724,925	1300,318
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ³⁵ Cl ₂ ³⁷	8 → 9	1744,527	1701,674	1272,633
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	8 → 9	—	1769,764	—
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁷	8 → 9	—	1699,896	—
C ¹³ H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	8 → 9	—	1741,320	—

Tab. 3. Rotationskonstanten zur Bestimmung der r_s -Struktur (ohne Berücksichtigung von Quadrupolkopplung und D_J).⁵ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].⁶ 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 HSiCl_3 zugrunde gelegten Konstanten des $6 \rightarrow 7$ -Überganges ($8 \rightarrow 9$ -Überganges für CH_3SiCl_3) befinden sich in Tab. 3. Die daraus errechneten r_s -Werte sind den r_0 -Werten aus ¹ und Literaturwerten aus ⁶ in Tab. 4 gegenübergestellt.

Da, wie COSTAIN ⁵ 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 CH_3SiCl_3 liegt das Si-Atom nur etwa 0,28 Å (gegenüber 0,52 Å bei 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 ¹. 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 ⁷ 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 ⁸ 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	μ 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	μ 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 $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{35}$.

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

⁸ 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 HSiCl_3 ³⁵ beim Übergang $3 \rightarrow 4$ und für CH_3SiCl_3 ³⁵ 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 mit⁹ 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°C mehrere intensive Linien gefunden, die auf leicht anregbare ($\omega \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) Deformationsschwingungen der Si-Cl-Bindungen zurückzuführen sind. Bei CH_3SiCl_3 rühren die intensivsten Linien auf der Seite tieferer Frequenzen der Linie des Grundzustandes von der Torsionsschwingung her. In¹⁰ wurde ge-

zeigt, daß jeder Torsionszustand aus drei Unterniveaus besteht, von denen für $K=0$ zwei zusammenfallen. Wenn eine leichte Gruppe (CH_3) gegen eine schwere (SiCl_3) Torsionsschwingungen ausführt, so ändert sich nach¹⁰ 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 CH_3SiCl_3 ³⁵ wesentlich größer als für CH_3SiCl_3 ³⁷. Den gleichen Unterschied des Aufspaltungsbildes beobachteten wir auch bei CH_3CCl_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.

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

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