

WOLFGANG BECK und ERICH SCHUIERER

Über Triorganometallfulminate von Silicium, Germanium, Zinn und Blei¹⁾

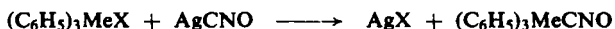
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Juni 1964)

Triphenylmetallfulminate von Elementen der 4. Hauptgruppe $(C_6H_5)_3MeCNO$ ($Me = Si, Ge, Sn, Pb$) sowie Tripropylbleifulminat wurden durch Umsetzung der entsprechenden Halogenide oder Hydroxide mit Silber- bzw. Alkalifulminat dargestellt. Die Eigenschaften und IR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt und die Bindungsverhältnisse diskutiert. Bei der Siliciumverbindung $(C_6H_5)_3SiCNO$ wird eine $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zwischen Silicium und der $C \equiv N-O$ -Gruppe nachgewiesen.

In der letzten Zeit wird den Organometallverbindungen des Typs R_3MeX von Silicium, Germanium, Zinn und Blei, wie z. B. den Acetyliden²⁾ und Aziden³⁾ ($X = C \equiv CR, N_3$), besonderes Interesse entgegengebracht, wobei speziell die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung in den Siliciumderivaten Gegenstand zahlreicher Diskussionen ist. Im Zuge unserer Arbeiten über Fulminato-Metall-Verbindungen erschien es sinnvoll, auch entsprechende *Organometallfulminate* zu untersuchen. Von den schon lange bekannten analogen Kohlenstoffverbindungen, den Nitriloxiden R_3C-CNO , zeichnet sich das Triphenylacetonitriloxid⁴⁾ durch besondere Stabilität aus.

Fulminatotriphenylsilan und *Fulminatotriphenylgerman* sind durch Schütteln einer benzolischen Lösung von $(C_6H_5)_3SiCl$ bzw. $(C_6H_5)_3GeBr$ mit trockenem Silberfulminat unter Ausschluß von Licht zugänglich ($X = Cl, Br; Me = Si, Ge$):



Bei den Silanen ist somit ein Austausch von Chlorid gegen Fulminat mit $AgCNO$ möglich. Triphenylsilylfulminat läßt sich deshalb in der von C. EABORN⁵⁾ aufgestellten „Konversionsserie“ der Pseudohalogenidverbindungen



rechts von dem entsprechenden Silylchlorid einordnen. Versuche zur Darstellung von $(CH_3)_3SiCNO$ aus $(CH_3)_3SiCl$ und Silberfulminat führten zu einem gelben, viskosen Öl, das noch näherer Untersuchung bedarf. Möglicherweise verläuft hier eine Polymerisation ähnlich wie bei den Nitriloxiden, die sich leicht zu Furoxanen⁶⁾ dimerisieren.

¹⁾ V. Mitteil. über Fulminato-Metall-Verbindungen; IV. Mitteil.: W. BECK, Z. anorg. allg. Chem. [1964], im Erscheinen.

²⁾ H. HARTMANN, B. KARBSTEIN, P. SCHAPER und W. REISS, Naturwissenschaften 10, 373 [1963].

³⁾ N. WIBERG, F. RASCHIG und R. SUSTMANN, Angew. Chem. 74, 388, 716 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 335, 551 [1962]; J. S. THAYER und R. WEST, Inorg. Chem. 3, 406 [1964] und die dort zit. Lit.

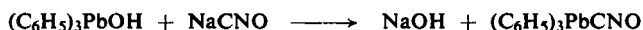
⁴⁾ H. WIELAND und B. ROSENFELD, Liebigs Ann. Chem. 484, 236 [1930].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 3077.

⁶⁾ R. H. WILEY und B. J. WAKEFIELD, J. org. Chemistry 25, 546 [1960].

Fulminatotriphenylstannan wurde durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit überschüssigem Kaliumfulminat in flüssigem Ammoniak erhalten. Es läßt sich aus dem nach Abdampfen des Ammoniaks erhaltenen Rückstand mit Chloroform extrahieren.

Fulminatotriphenylplumban wird durch Schütteln einer Lösung von Triphenylbleihydroxid in Chloroform mit einer wäßrigen Natriumfulminatlösung dargestellt:



Die in Wasser unlösliche Bleiverbindung fällt beim Einengen der organischen Phase an.

Vom Blei konnte auch eine Alkylverbindung erhalten werden. Beim Neutralisieren einer wäßrigen Lösung von Tripropylbleihydroxid und Natriumfulminat mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich das gelbe *Fulminatotripropylplumban* ab.

Die farblosen, kristallinen Triphenylmetallfulminate $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MeCNO}$ (Me = Si, Ge, Sn und Pb) sind in Wasser unlöslich. Ihre Löslichkeit in Benzol und Aceton nimmt von der Silicium- zur Bleiverbindung ab. Fulminatotriphenylsilan wird in Wasser hydrolysiert und zersetzt sich auch in organischen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur allmählich. IR-spektroskopisch läßt sich das isomere *Triphenylsilylisocyanat* als Zersetzungsprodukt nachweisen ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$ bei 2274/cm). Bei der analogen Bleiverbindung tritt die Umlagerung zum Isocyanat hingegen erst bei 155–165° ein. Die Stabilität der Verbindungen nimmt demnach mit steigendem Atomgewicht des Metallatoms zu. Die Triphenylmetallfulminate sind auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol monomer und zeigen in Aceton keine Leitfähigkeit; dementsprechend sind die Verbindungen nicht salzartig gebaut. Im Gegensatz zu den Triphenylmetallfulminaten, die in der Flamme nur langsam verbrennen, ist die gelbe *Alkylverbindung* $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCNO}$ sehr explosiv.

Die IR-Spektren der Triphenylmetallfulminate wurden im Bereich von 2600 bis 300/cm in Nujol aufgenommen. Besonders interessierte auch das Spektrum der entsprechenden Kohlenstoffverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCNO}$, die bereits früher von H. WIELAND⁴⁾ beschrieben wurde.

Durch Vergleich mit anderen Triphenylmetallverbindungen⁷⁾ können die Phenylschwingungen ausgesondert werden (Tab. 1). Im Gebiet von 1300–1600/cm treten die C–C-Valenzschwingungen auf, zwischen 700 und 1200/cm die C–H-Deformationsschwingungen. Die $\beta\text{C–H}$ -Schwingungen liegen bei 1200–1020/cm, die $\gamma\text{C–H}$ -Schwingungen im Gebiet von 700–900/cm. Im längerwelligen Bereich werden ferner die $\nu_{\text{as}}\text{MeC}_3$ -Valenzschwingungen festgestellt. Die Schwingungen der Fulminatgruppe⁸⁾ treten bei 1150–1300 (symm. CNO-Valenzschwingung ν_1) und 2120 bis 2280/cm (antisymmetrische CNO-Valenzschwingung ν_3) auf. Auch die Absorptionsbanden im Bereich von 600–400/cm lassen sich zwanglos zuordnen (Tab. 1).

⁷⁾ H. KRIEGSMANN und H. GEISSLER, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 170 [1963]; H. KRIEGSMANN und K. H. SCHWOTKA, Z. physik. Chem. **209**, 261 [1958].

⁸⁾ W. BECK, Chem. Ber. **95**, 341 [1962].

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen [cm⁻¹] von Triphenylmetallfulminaten und Triphenylacetoneitriloxid (fest in Nujol)

Zuordnung	(C ₆ H ₅) ₃ CCNO	(C ₆ H ₅) ₃ SiCNO	(C ₆ H ₅) ₃ GeCNO	(C ₆ H ₅) ₃ SnCNO	(C ₆ H ₅) ₃ PbCNO
CNO (2ν ₁)	2600 m *)	2594 w-m	2540 m	2315 w-m	2294 m
CNO (ν ₃)	2280 s	2200 s	2164 s	2156 s	2123 s
C ₆ H ₅	1975 (sh)	1984 (sh)	1984 (sh)	1988 ww	1988 ww
	1958 w	1965 w	1960 w	1966 w	1960 ww
	—	1908 (sh)	1908 (sh)	1909 ww	1901 ww
	1897 ww	1893 w	1886 w	1880 ww	1877 w
	1816 ww	1825 w	1821 w	1818 ww	1809 ww
	1771 ww	1777 w	1771 w	1788 ww	1769 ww
C ₆ H ₅ (νC-C)	1652 ww	1666 w	1656 w	1649 ww	1645 ww
	1600 m	1585 w	—	1579 w	1569 m
	1488 m-s	1478 m	1490 m	—	—
	1450 s	1425 s	1429 s	1429 s	1432 m-s
CNO (ν ₁)	—	1329 w	1300 ww	1331 w	1327 w
	1307 s	1302 s	1276 m	1165 s	1149 s
C ₆ H ₅ (βCH)	1277 (sh)	1255 w	—	1260 w	1298 w
	1181 w	1184 w	1179 ww	—	1185 ww
	1156 w	1159 w	1152 ww	1153 m	1157 m (sh)
	1080 m	1115 s	1093 m	1073 m	1061 w
C ₆ H ₅ (Ring-Pulsat.)	1028 m	1028 w	1022 m	1021 w	1017 w-m
	1001 m	995 m	994 w	997 m	996 m
C ₆ H ₅ (γCH)	979 w	—	—	—	—
	962 m	—	—	—	—
	949 w	—	—	—	—
	935 w	923 w	908 w	914 ww	912 ww
	907 m-s	—	—	—	—
	897 w	—	—	—	—
C ₆ H ₅ (γCH)	878 w	—	887 ww	878 ww	888 ww
	850 w	—	853 w	—	845 ww
	842 w	—	—	—	—
	770 (sh)	749 m-s	745 (sh)	739 (sh)	740 (sh)
	751 s	739 m-s	736 s	734 s	732 s
C ₆ H ₅	725 (sh)	715 s	—	715 s	724 s
	700 s	699 s	697 s	698 s	694 s
C ₆ H ₅	686 w	684 m	678 w	695 s	690 (sh)
δ(C-CNO)?	537 w	—	••)	—	—
	528 m	—	—	—	—
ν(Me-CNO)	—	562 s	—	499 m	492 m
CNO (ν ₂)	489 m	526 s	—	484 m	483 m
ν _{as} [Me(C ₆ H ₅) ₃]	633 m-s	500 ss	—	452 (sh), 447 (sh)	446 (sh)
	—	—	—	443 ss	442 (sh), 438s

*) w = schwach, ww = sehr schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, (sh) = Schulter.

••) Nicht untersucht.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen [cm⁻¹] von Tri-[n-propyl]-bleifulminat
 (n-C₃H₇)₃PbCNO (fest in Nujol bzw. KBr)

Zuordnung	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
$\nu(\text{C}-\text{H})$	2960 m	$\omega(\text{CH}_2)$	1268 w	$\nu(\text{C}-\text{C})$	816 w
$\nu(\text{C}-\text{H})$	2890 w	$\text{CNO}(\nu_1)$	1156 s	$\rho(\text{CH}_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} 750 \text{ w} \\ 702 \text{ m} \end{array} \right.$
$\text{CNO}(2\nu_1)$	2309 m	$\omega(\text{CH}_2)$	1142 (sh)		
$\text{CNO}(\nu_3)$	2135 s	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\left\{ \begin{array}{l} 1079 \text{ w} \\ 1020 \text{ ww} \\ 997 \text{ m} \\ 888 \text{ ww} \end{array} \right.$	$\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} 588 \text{ w} \\ 556 \text{ ww} \end{array} \right.$
$\delta_s(\text{C}-\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$	1470 m-s(b)				
$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{CH}_3)$	1381 m-s			$\nu_s(\text{PbC}_3)$	488 m
	1339 ww			$\text{CNO}(\nu_2)$	477 m

Beim Übergang vom Triphenylacetonitriloxid zum Triphenylsilylfulminat verschiebt sich die CN-Valenzschwingung (ν_3) um 80/cm nach kleineren Wellenzahlen (Tab. 1). Diese Frequenzniedrigung bei (C₆H₅)₃SiCNO kann durch Wechselwirkung der π -Elektronen der C \equiv N-Bindung des Fulminats mit den freien d-Orbitalen des Siliciums erklärt werden. Es liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Acetylenverbindungen (CH₃)₃C-C \equiv CX und (CH₃)₃Si-C \equiv CX (X = H, Br, J)⁹⁾; auch hier wurde für das Siliciumderivat eine wesentlich niedrigere C \equiv C-Valenzfrequenz festgestellt. Aus dem Frequenzgang der CN-Schwingungen in der Richtung



könnte man schließen, daß die d_π - p_π -Wechselwirkung in der Me-C \equiv N $\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ -Bindung beim Triphenylbleifulminat am größten ist. Jedoch ist auch der in dieser Richtung zunehmende polare Charakter der Me-CNO-Bindung sowie die steigende Masse des Zentralmetalls zu berücksichtigen; beide Effekte können ebenfalls zu einem Absinken der CN-Frequenzen führen. Die Zunahme des polaren Charakters kommt in dem im Vergleich zum (C₆H₅)₃SiCNO höheren Dipolmoment der Germaniumverbindung zum Ausdruck ((C₆H₅)₃SiCNO: $\mu_D = 3.39$ D, (C₆H₅)₃GeCNO: $\mu_D = 3.62$ D).

Bei der Germanium-, Zinn- und Bleiverbindung bewegen sich zudem die ν_1 -Schwingungen in der gleichen Richtung wie die ν_3 -Schwingungen. Dies weist auf eine *mechanische* Kopplung zwischen diesen Schwingungen hin.

Für Triphenylacetonitriloxid konnte auf chemischem Wege⁴⁾ nachgewiesen werden, daß die CNO-Gruppe über den Kohlenstoff an die Triphenylmethyl-Gruppe gebunden ist. Die IR-Spektren der Verbindung von Si, Ge, Sn und Pb weisen darauf hin, daß auch hier eine lineare Me-CNO-Bindung vorliegt, da sich bei einer Me-O $\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{N}$ -Gruppierung die CNO-Schwingungen in ihrer Lage grundsätzlich von denen des Triphenylacetonitriloxids unterscheiden sollten. Bei einer Me-O $\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{N}$ -Verknüpfung wäre für (C₆H₅)₃SiCNO eine im Vergleich zum Triphenylacetonitriloxid *höhere* ν_3 -Valenzfrequenz zu erwarten, wie für das isostere Azid (C₆H₅)₃Si-N $\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\text{N}$ gefunden wurde³⁾. Für eine gleichartige Anordnung bei allen Verbindungen des Typs (C₆H₅)₃MeCNO spricht auch der regelmäßige Gang der C-N- und N-O-Frequenzen.

⁹⁾ H. BUCHERT und W. ZEIL, Spectrochim. Acta [London] 18, 1043 [1962].

Die CNO-Schwingungen des sehr explosiven Tri-[n-propyl]-bleifulminats bei 2309 ($2\nu_1$), 2135 (ν_3), 1157 (ν_1) und 477/cm (ν_2) unterscheiden sich in ihrer Lage und Intensität nur wenig von denjenigen der entsprechenden Phenylverbindung, die thermisch weit beständiger ist (Tab.2). Eine direkte Aussage über die Stabilität der Organometallfulminate läßt sich somit dem IR-Spektrum nicht ohne weiteres entnehmen.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER sind wir für die großzügige Förderung zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei sehr explosiven Substanzen wurden Handschuhe sowie eine Gesichtsmaske getragen. Ferner waren die Gefäße, in denen die Umsetzungen durchgeführt bzw. die Fulminate aufbewahrt wurden, durch Schutzgitter gesichert.

Fulminatotriphenylsilan, $(C_6H_5)_3SiCNO$: 2.16 g (14.5 mMol) trockenes Silberfulminat werden mit 50 ccm einer benzol. Lösung von 3.33 g (11.3 mMol) *Triphenylsilylchlorid* mehrere Std. unter Luftausschluß geschüttelt. Als Reaktionsgefäß wurde aus Sicherheitsgründen eine Polyäthylflasche verwendet. Das überschüss. Silberfulminat und das gebildete Silberchlorid werden vorsichtig abfiltriert, und das Filtrat wird bis zur Trockne i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird mit wenig Petroläther (40–80°) gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Das farblose *Fulminatotriphenylsilan* (Tab. 3), das von Wasser hydrolysiert wird, zersetzt sich in organischen Lösungsmitteln nach IR-spektroskopischen Untersuchungen bereits bei Raumtemperatur langsam zum Isocyanat $(C_6H_5)_3SiNCO$, das in analoger Weise aus *AgNCO* und *Triphenylsilylchlorid* erhalten wurde. In festem Zustand ist die Verbindung längere Zeit bei Raumtemperatur beständig.

Versuch zur Darstellung von Fulminatotrimethylsilan: 2.33 g (15.6 mMol) trockenes Silberfulminat wurden mit 1.33 g (12.3 mMol) *Trimethylsilylchlorid* in absol. Äther geschüttelt. Die äther. Lösung wurde abgetrennt und der Äther abdestilliert, wobei eine blaßgelbe Flüssigkeit zurückblieb, die beim Erhitzen i. Vak. zunehmend zähflüssig wurde.

Fulminatotriphenylgerman, $(C_6H_5)_3GeCNO$: Farblose, durchsichtige Prismen und Blättchen, die wie die analoge Siliciumverbindung aus 1.0 g (6.69 mMol) *Silberfulminat* und 1.0 g (2.60 mMol) *Triphenylgermaniumbromid*¹⁰ erhalten werden. Die Substanz hydrolysiert in Wasser im Gegensatz zur Siliciumverbindung nur sehr langsam und kann aus absol. Benzol/n-Heptan umkristallisiert werden (Eigenschaften s. Tab. 2).

Fulminatotriphenylstannan, $(C_6H_5)_3SnCNO$: 1.0 g (2.6 mMol) *Triphenylzinnchlorid*¹¹ wird in einer Lösung von *Kaliumfulminat* (aus 1.0 g (3.52 mMol) trockenem Knallquecksilber und 40 g 3-proz. Kaliumamalgam) in 30 ccm flüssigem Ammoniak suspendiert. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird das gebildete *Fulminatotriphenylstannan* aus dem trockenen Rückstand mit Chloroform extrahiert. Die farblose, feinkristalline Zinnverbindung wird durch Eindampfen der Chloroformlösung erhalten. Sie ist in Wasser beständig und kann aus Aceton/Petroläther umkristallisiert werden.

Fulminatotriphenylplumban, $(C_6H_5)_3PbCNO$: Eine Lösung von 0.96 g (2.11 mMol) *Triphe-nylbleihydroxid*¹² in 50 ccm absol. Chloroform wird mit einer wäßr. *Natriumfulminat*-Lösung (aus 1.5 g (5.3 mMol) $Hg(CNO)_2$ und 30 g 3-proz. Natriumamalgam), die mit verd. Schwefel-

¹⁰ TH. MOELLER, *Inorg. Syntheses V*, 76 [1957].

¹¹ H. GILMAN und H. W. MELVIN JR., *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 4050 [1949], und die dort zit. Lit.

¹² G. BÄHR, *Z. anorg. allg. Chem.* **253**, 330 [1947].

Tab. 3. Organometallfulminate R_3MeCNO (Me = Si, Ge, Sn, Pb)

Verbindung (Mol.-Gew.)	Schmp. (Zers.)	leicht löslich	Löslichkeit mäßig löslich	unlöslich	Analyse			
					Metall	C	N H	
$(C_6H_5)_3SiCNO$ *) (301.4)	105°	Äther, Benzol, Aceton	Petroläther	Wasser (Zers.)	Ber. Si 9.33 Gef. Si 9.26	75.70 74.62	4.66 4.55	4.98 4.96
$(C_6H_5)_3GeCNO$ (345.9)	122—124°	CCl_4	Benzol	n-Heptan, H_2O , Petroläther	Ber. — Gef. —	65.97 66.09	4.05 4.10	4.37 4.42
$(C_6H_5)_3SnCNO$ (392.0)	146—148°	$CHCl_3$	Benzol, Aceton	Petroläther, Äthanol	Ber. — Gef. —	58.21 58.16	3.57 3.37	3.86 3.93
$(C_6H_5)_3PbCNO$ (480.5)	174—175°**)	$CHCl_3$	Aceton	H_2O , Äther, Petroläther	Ber. Pb 43.12 Gef. Pb 42.97	47.50 47.46	2.91 2.73	3.12 3.18
$(n-C_3H_7)_3PbCNO$ (378.5)	explosiv	—	—	Wasser, Äther	Ber. Pb 54.75 Gef. Pb 54.46	31.80 32.85	— —	5.56 5.47

*) Mol.-Gew. gef. 294 (kryoskop. in Benzol).

**) Beim Erwärmen auf 155—165° erfolgt Umlagerung zum Isocyanat.

säure annähernd neutralisiert wurde (pH 9–10), geschüttelt. Das gebildete *Triphenylbleifulminat* geht in die organische Phase und kann so leicht abgetrennt werden. Durch Eindampfen der Chloroformlösung bis zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstands aus Aceton/H₂O wird das farblose Fulminatotriphenylplumban erhalten.

Zur Messung der *Leitfähigkeit* der Triphenylmetallfulminate wurden je 20 ccm der 10⁻³ m Lösungen in Aceton verwendet. Sämtliche Verbindungen zeigten bei 20° keine meßbare Leitfähigkeit (Meßbereich des Konduktoskops bis $\kappa = 0.4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fulminato-tri-[n-propyl]-plumban, (n-C₃H₇)₃PbCNO: Eine aus 1.5 g (4.03 mMol) (n-C₃H₇)₃PbCl¹³⁾ und 1.8 g (7.8 mMol) Ag₂O erhaltene wäbr. Lösung (20 ccm) von *Tripropylbleihydroxid* wird mit einer Lösung von *Kaliumfulminat* (aus 1.0 g (3.5 mMol) Hg(CNO)₂ und 40 g 3-proz. Kaliumamalgam in H₂O) versetzt. Anschließend wird unter Eiskühlung vorsichtig verd. Schwefelsäure zugegeben, wobei die gelbe Substanz allmählich ausflockt. Diese wird nach mehreren Tagen im Eisschrank feinkristallin. Nach Abfiltrieren wird mit Wasser und anschließend mit Äther gewaschen. Die Substanz detoniert beim Reiben mit einem Glasstab oder in der Flamme äußerst heftig.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrographen Modell 21 mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optik aufgenommen. Im Gebiet von 6–15 μ wurde teilweise auch ein Infracord Gerät Mod. 137 mit NaCl-Optik verwendet. Bei Aufnahmen im CsBr-Bereich wurde das Gerät sowie der Probenraum mit trockenem Stickstoff gespült.

Die *Dipolmessungen* wurden nach der früher beschriebenen Methode durchgeführt¹⁴⁾. In nachstehender Tab. bedeuten: $\Delta\epsilon_{12}$, $\Delta\rho_{12}$, $\Delta D n_{12}^2$ die Änderungen der *DK*, Dichte und von n^2 der Lösung gegenüber den entsprechenden Werten des reinen Lösungsmittels; w_2 = Gewichtsbruch.

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta D n_{12}^2$
(C ₆ H ₅) ₃ SiCNO		in Benzol	
0.00354	0.0172 ₂	0.0016	0.0018
0.00634	0.03237	0.0030	0.0030
0.01163	0.05318	—	0.0051
(C ₆ H ₅) ₃ GeCNO		in Benzol	
0.00316	0.01560	0.0016 ₉	0.0015
0.00458	0.02245	—	0.0024
0.00859	0.04047	0.0043	0.0048

$\alpha_E = 4.6 \pm 0.2$; $\alpha_{ND} = 0.45 \pm 0.02$; $\beta = 0.46 \pm 0.05$; $P_{200} = 313.9 \pm 5 \text{ cm}^3$; $DPE = 74.8 \pm 6 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 3.39 \pm 0.06 \text{ D}$

$\alpha_E = 4.60 \pm 0.05$; $\alpha_{ND} = 0.54 \pm 0.02$; $\beta = 0.50 \pm 0.02$; $P_{200} = 356.7 \pm 2 \text{ cm}^3$; $DPE = 84.7 \pm 3 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 3.62 \pm 0.03 \text{ D}$

¹³⁾ B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] 1949, 919.

¹⁴⁾ W. HIEBER und W. BECK, Z. anorg. allg. Chem. 305, 265 [1960].