

Aus diesen weitergehenden Annahmen folgt, daß das $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment beim Übergang von $\text{X}=\text{C}$ zu $\text{X}=\text{Si}$ abnimmt. Auf Grund chemischer Überlegungen (Azidität etc.) kann man für $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment die Polarität $\equiv\text{C}^{(-)}-\text{H}^{(+)}$ annehmen. Daher muß bei einer Abnahme des $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoments der negative Ladungsschwerpunkt der $\equiv\text{C}-\text{H}-\sigma$ -Bindungselektronen zum Proton hin verschoben werden. Eine mögliche Ursache dafür kann in den folgenden beiden Effekten gesehen werden.

a) Der induktive I -Effekt, d. h. die elektronenabziehende Wirkung in den σ -Bindungen, der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe ist größer als der der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe, was durch die Induktivparameter σ_I deutlich wird⁹:

$$\text{für } (\text{CH}_3)_3\text{C}-: \quad \sigma_I = -0,07,$$

$$\text{für } (\text{CH}_3)_3\text{Si}-: \quad \sigma_I = -0,12.$$

⁹ R. W. TAFT JR. u. C. L. IRWIN, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2436 [1959].

¹⁰ V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, Z. Naturforsch. **22 a**, 2044 [1967].

b) Eine mögliche $(p-d)_{\pi}$ -Wechselwirkung hat keinen direkten Einfluß auf die $\equiv\text{C}-\text{Y}$ -Intensität¹⁰. Eine π -Elektronenverlagerung zum Si hin kann nur indirekt über die σ -Bindungselektronen der $\text{C}\equiv\text{C}$ - und der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung Einfluß auf die $\equiv\text{C}-\text{H}-\sigma$ -Bindung nehmen, d. h. eine Verschiebung der π -Elektronen zum Si wird eine entgegengesetzt gerichtete Verschiebung der σ -Elektronen zur Folge haben, die das $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment und damit die $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensität verringert.

Da beide diskutierten Effekte in gleicher Richtung wirksam sind, ist eine Unterscheidung beider nicht ohne weitere Messungen möglich; doch deutet die im Vergleich mit der Differenz der Induktivparameter starke Abnahme des Bindungsmoments (für $\text{X}=\text{Si}$ im Vergleich zu $\text{X}=\text{C}$) auf eine mögliche $(p-d)_{\pi}$ -Wechselwirkung hin.

¹¹ C. S. KRAIHANZEL u. R. WEST, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3670 [1962].

¹² W. ZEIL et al., unter ⁵.

BERICHTIGUNG

Zu H. BISPINCK, Der Einfluß von Gitterdefekten auf die optischen Konstanten von Kupfer, Z. Naturforsch. **25 a**, 70 [1970].

Bei der Auswertung der Messungen ist ein Rechenfehler unterlaufen: Die Stoßfrequenzen $h\nu$ sind eine Zehnerpotenz größer als angegeben. Damit erhöht sich auch der optisch bestimmte spezifische Widerstand und die Fehlstellenkonzentration um den Faktor 10.

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet

Verantwortlich für den Inhalt: A. KLEMM

Satz und Druck: Konrad Triltsch, Würzburg



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.