

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:

$$\begin{aligned}\text{für } (\text{CH}_3)_3\text{C}- : \quad \sigma_I &= -0,07, \\ \text{für } (\text{CH}_3)_3\text{Si}- : \quad \sigma_I &= -0,12.\end{aligned}$$

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. **22a**, 2044 [1967].

b) Eine mögliche $(\text{p-d})_{\pi}$ -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 entgegengesetzte 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 $(\text{p-d})_{\pi}$ -Wechselwirkung hin.

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

¹² W. ZEIL et al., unter⁵.

BERICHTIGUNG

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

Bei der Auswertung der Messungen ist ein Rechenfehler unterlaufen: Die Stoßfrequenzen h_f 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 Tritsch, Würzburg