

NEUE SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON BINDUNGEN IN ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN

HEINRICH KRIEGSMANN

*Arbeitsbereich für physikalische Methoden der analytischen Chemie am Institut
für Physikalische Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof*

EINLEITUNG

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche spektroskopische Untersuchungen an Organosiliciumverbindungen durchgeführt. Im Folgenden soll eine Auswahl aus unseren Beiträgen der letzten Zeit gegeben werden, die sich im wesentlichen mit dem Einfluß von Substituenten und Lösungsmitteln auf die spektroskopischen Meßgrößen (IR- und Raman-Wellenzahlen und Intensitäten, chemische Verschiebungen in der Kernresonanz) beschäftigen. Hierbei wurden unter anderem einige Cyclosiloxane untersucht. Hierauf soll im zweiten Teil etwas näher eingegangen werden.

Die Infrarotaufnahmen wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena (KBr-, NaCl- und LiF-Prisma) durchgeführt. Die Wellenzahlgenauigkeit betrug nach entsprechender Eichung $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Die absoluten integralen Infrarotintensitäten wurden nach der Methode III von Ramsay¹ ermittelt. Die absolute Genauigkeit der Werte beträgt etwa ± 10 Prozent, die relative Genauigkeit etwa ± 4 Prozent. Als Intensitätseinheit verwenden wir aus praktischen Gründen $10^{41} \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die Raman-Spektren wurden zum Teil einem photoelektrisch registrierenden Hilger-Gerät E 612, zum Teil mit einem Cary-81-Raman-Spektrometer gemessen. Für das zuerst genannte Instrument fanden wir eine Wellenzahlgenauigkeit von $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, für das zweite eine solche von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Die Ramanintensitäten werden als relative Streukoeffizienten S bezogen auf $\Delta\nu = 459 \text{ cm}^{-1}$ von CCl_4 angegeben. Zur Ermittlung von S vergleiche². Die relative Genauigkeit war bei Einsatz des Hilger-Instrumentes ungefähr ± 10 Prozent, bei Einsatz des Cary-Gerätes ungefähr ± 4 Prozent.

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Gerät JNM-3H-60 (Japan Electron Optics Laboratory Co. Ltd.) bei 60 MHz aufgenommen. Als innerer Standard wurde $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ benutzt.

Die Substanzen wurden von uns hergestellt und nach den einschlägigen Methoden zumeist mit Hilfe der Gaschromatographie analytisch kontrolliert.

SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGEN

(a) SiH-Bindung

Wie *Tabelle 1* zeigt, treten neben charakteristischen Wellenzahlen für die SiH-Valenzschwingung bei einer ganzen Reihe von Silanen auch charakteristische Intensitäten auf. Bei den Verbindungen vom Typ $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ ist ein geringer Substituenteneinfluß bereits bemerkbar,

Tabelle 1. SiH-Valenzschwingung

Substanz	Anzahl der gemessenen Verbindungen	$\nu(\text{CCl}_4)$	A(CCl ₄)	S(liquid)
(<i>n</i> -Alkyl) ₃ SiH	5	2105 ± 11	2,03 ± 0,10	5,03 ± 0,25
(sec. bzw. <i>i</i> -Alkyl) ₃ SiH	3	2098 ± 12	1,80 ± 0,11	4,08 ± 0,64
(Alkoxy) ₃ SiH	6	2094 ± 4	1,57 ± 0,10	3,62 ± 0,25
X.C ₆ H ₄ .(CH ₃) ₂ SiH	9	2125 ± 6	1,74 ± 0,17	6,66 ± 1,00

der sich in den entsprechenden trisubstituierten Silanen (*Tabelle 2*) deutlich zeigt. Es zeichnet sich folgende Tendenz ab: Mit wachsender Summe der σ -beziehungsweise σ^* -Konstanten der Substituenten steigt ν SiH an,

Tabelle 2. SiH-Valenzschwingung

Substanz	ν	A(CCl ₄)	$\Sigma\sigma$
(Alkoxy) ₃ SiH	2194 ± 4	1,57 ± 0,10	
(C ₆ H ₅ O) ₃ SiH	2243	0,53	
(<i>p</i> -Cl.C ₆ H ₄) ₃ SiH	2137	1,25	+ 0,681
(C ₆ H ₅) ₃ SiH	2125	1,29	+ 0
(<i>p</i> -CH ₃ .C ₆ H ₄) ₃ SiH	2122	1,53	- 0,510
(<i>p</i> -CH ₃ O.C ₆ H ₄) ₃ SiH	2119	1,61	- 0,704

während die Infrarotintensität abnimmt. Aus *Tabelle 2* ist außerdem ersichtlich, daß beim Übergang von (Alkoxy)₃SiH zu (C₆H₅O)₃SiH eine starke Beeinflussung der SiH-Bindung erfolgt. *Tabelle 3* zeigt den Einfluß

Tabelle 3. SiH-Valenzschwingung

Substanz	$\nu(\text{CCl}_4)$	A(CCl ₄)	S(liquid)	$\tau\text{SiH(p.p.m.)}^\dagger$	$\Sigma\sigma^*$
(CH ₃) ₃ SiH	2114	2,13	5,26	6,15	0
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiH	2122	1,66	6,20	5,57	0,60
CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ SiH	2123	1,60	6,35	5,08	1,20
(C ₆ H ₅) ₃ SiH	2125	1,29	—	4,58	1,80
(CH ₃) ₃ SiH	2118	1,97	5,26	6,15	0
(CH ₃) ₂ ClSiH	2168	0,95	—	5,13	2,94
CH ₃ Cl ₂ SiH	2215	0,92	5,53	4,42	5,98
Cl ₃ SiH	2257	0,48	6,65	3,85	8,82

[†] D. E. Webster, *J. chem. Soc.* S132-38 (1960).

von direkt an Silicium gebundenem Phenyl und Chlor auf die SiH-Valenzschwingung. Folgende Zusammenhänge sind klar erkenntlich: Mit wachsender $\Sigma\sigma^*$ der Substituenten steigen die Wellenzahlen und die Ramanintensitäten an, die Infrarotintensitäten und die chemischen Verschiebungen werden dagegen kleiner. Die Intensitäten insbesondere die Infrarotintensitäten ändern sich stärker als die Wellenzahlen.

Im vorliegenden Fall ist ein Ansteigen der Wellenzahlen eindeutig durch ein Größerwerden der Kraftkonstanten und damit durch eine Verfestigung der SiH-Bindung zu erklären. Die Infrarotintensität ist der Änderung des Dipolmoments, die Ramanintensität der Änderung der Polarisierbarkeit jeweils nach der Normalkoordinate proportional. (Bei der SiH-Bindung kann die Normalkoordinatenänderung in erster Näherung gleich der Änderung des Atomabstandes SiH während der Schwingung angenommen werden.) Das bedeutet, daß mit steigender Elektronegativität der Substituenten am Silicium die SiH-Bindung fester wird, ihre Polarität sinkt, ihre Polarisierbarkeit aber ansteigt. Dies alles ist durch die Wirkung des induktiven Effektes beziehungsweise der Hybridisation zweiter Ordnung zu erklären. Der parallele Gang der Kernresonanzdaten zeigt außerdem, daß im vorliegenden Falle die chemische Verschiebung zumindest überwiegend durch die soeben genannten Effekte hervorgerufen wird.

(b) SiCl-Bindung

Die *Abbildungen 1-3* zeigen den Substituenteneinfluß auf die SiCl-Valenzschwingung. Die Wellenzahl wird hier in der gleichen Weise beeinflusst wie bei der SiH-Schwingung, das heißt, daß auch hier mit zunehmender elektrophiler Substitution eine Bindungsverfestigung erfolgt. Die Intensitäten dagegen verhalten sich gerade umgekehrt wie bei der SiH-Schwingung. Die plausibelste Erklärung hierfür ist zur Zeit folgende: Die durch den Wellenzahlanstieg erkennbare Bindungsverstärkung kommt im wesentlichen

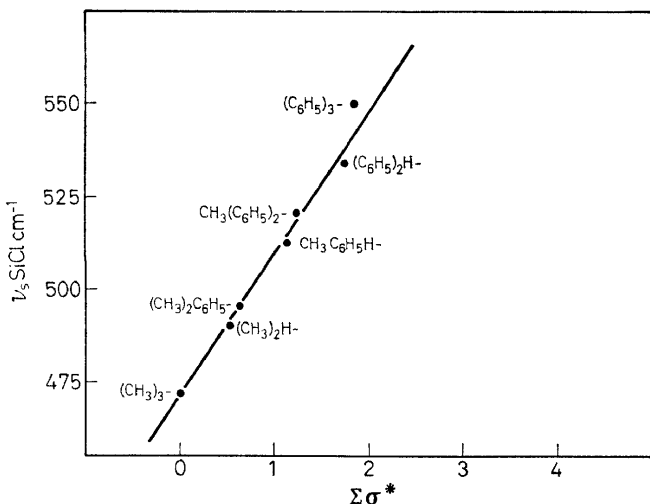


Abbildung 1. Abhängigkeit der symmetrischen SiCl-Valenzschwingung von $\Sigma\sigma^*$

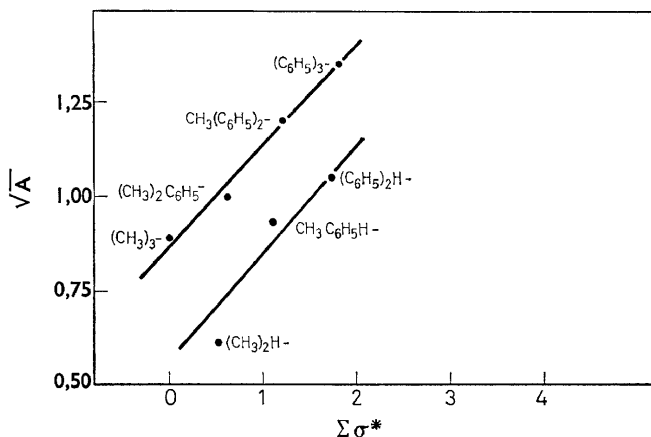


Abbildung 2. Abhängigkeit der integralen IR-Intensität A der symmetrischen SiCl-Valenzschwingung von $\Sigma\sigma^*$

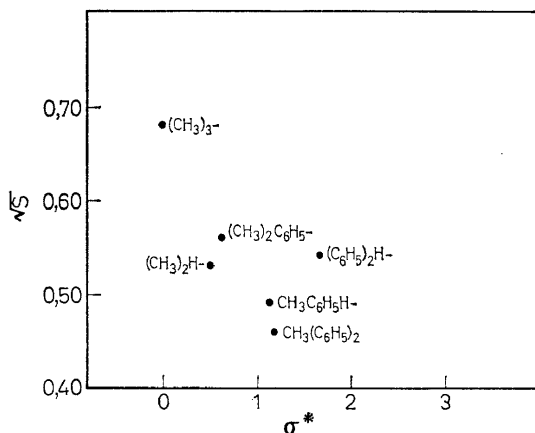


Abbildung 3. Abhängigkeit der Raman-Intensität von der symmetrischen SiCl-Valenzschwingung A von $\Sigma\sigma^*$

durch die induktive Wirkung der Substituenten zustande. Mit steigender Zahl von Phenylgruppen beanspruchen diese immer mehr die freien d -Bahnen des Siliciums zur Ausbildung von $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen. Damit geht der $p_\pi-d_\pi$ -Anteil in der SiCl-Bindung zurück und sie wird polarer. Wasserstoff kann keine d -Bahnen beanspruchen. Deswegen führt die Wasserstoffsubstitution zu einem höheren $p_\pi-d_\pi$ -Anteil in der SiCl-Bindung und damit zu niedrigeren Werten der IR-Intensitäten. Messungen an entsprechenden Siloxanen stützen diese Ansichten³.

LÖSUNGSMITTELEINFLUSS

Tabelle 4 zeigt den Lösungsmiteleinfluß auf die SiH-Valenzschwingung im IR-Spektrum. Es ist klar erkenntlich, daß der Lösungsmiteleinfluß von der gleichen Größe ist wie der Substituenteneinfluß. Weiter ist zu sehen,

SPEKTROSKOPIE AN SILICIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

 Tabelle 4. Lösungsmittelleffekt auf ν SiH

Substanz	Lösungsmittel: <i>n</i> -Hexan			CCl ₄			CHCl ₃		
	ν	A ($\times 10^4$)	$\Delta\nu_{1/2}^t$	ν	A ($\times 10^4$)	$\Delta\nu_{1/2}^t$	ν	A ($\times 10^4$)	$\Delta\nu_{1/2}^t$
(C ₆ H ₅) ₃ SiH	2130	1,10	20,4	2125	1,29	30,2	2130	1,32	36,1
(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiH	2129	1,24	22,3	2123	1,60	34,3	2122	1,50	40,2
(C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ SiH	2126	1,41	22,4	2122	1,66	36,0	2122	1,69	42,8
(CH ₃) ₃ SiH				2114	2,13	36,6			

daß besonders die Halbwertsbreite sehr empfindlich auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen reagiert. Aus *Tabelle 5* ist ersichtlich, daß der Lösungsmittelleinfluß auf die chemische Verschiebung wesentlich geringer ist als der Substituenteneinfluß.

 Tabelle 5. Lösungsmittelleinfluß auf τ SiH

Substanz	<i>n</i> -Hexan	CCl ₄	CHCl ₃
(C ₆ H ₅) ₃ SiH	4,57	4,60	4,53 ₅
(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiH	5,14	5,14	5,05
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ SiH	5,58	5,64	5,60
(CH ₃) ₃ SiH	6,04	6,11	6,10

Die Meßwerte für die OH-Bindung in Silanolen werden in *Tabelle 6* wiedergegeben. Der Substituenteneinfluß ist auf den induktiven Effekt zurückzuführen. Es ist zu erkennen, daß der Lösungsmittelleinfluß teilweise stärker ist als der Substituenteneinfluß. Besonders sei auf die unterschiedlichen Werte in den beiden "unpolaren" Lösungsmitteln CCl₄ und CS₂ hingewiesen.

Tabelle 7 zeigt entsprechende Ergebnisse für die SiCl-Valenzschwingung.

Tabelle 6. Substituenten- und Lösungsmittelleffekt auf die OH-Valenzschwingung in Silanolen

$\Sigma\sigma^*$	Substanz/ Lösungsmittel	Cyclohexan		CCl ₄		CS ₂		CHCl ₃	
		A	ν	A	ν	A	ν	A	ν
+ 1,8	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH	—	3690,5	1,45	3685,5	1,68	3669,5	1,95	(3667,5)
+ 1,2	(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiOH	1,09	3695,5	1,28	3688,5	1,51	3674,5	1,72	3664,5
+ 0,6	(C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ SiOH	1,03	3699,0	1,17	3692,5	1,30	3679,0	1,59	3668,5
± 0	(CH ₃) ₃ SiOH	0,97 ₃	3706,0	1,00	3697,0	1,07	3685,0	1,37	3675,0
- 0,300	(C ₂ H ₅) ₂ SiOH	0,83 ₂	3702,5	0,98	3696,0	1,03	3684,0	1,31	3671,5
- 0,345	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ SiOH	0,81 ₃	3702,0	0,95 ₈	3695,0	0,99 ₄	3682,5	1,28	3672,5
- 0,390	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ SiOH	0,79 ₃	3702,5	0,92 ₅	3695,0	0,96 ₆	3682,5	1,11	3671,0

 Tabelle 7. Lösungsmittelleinfluß auf ν_s SiCl

$\Sigma\sigma^*$	Substanz/ Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan		CCl ₄		CS ₂		CHCl ₃	
		A	ν	A	ν	A	ν	A	ν
+ 1,8	(C ₆ H ₅) ₃ SiCl	1,75	554	2,12	551,5	2,06	550	1,85	549
+ 1,2	(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiCl	1,17	524,5	1,69	521,5	1,35	520,5	1,23	518,5
+ 0,6	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ SiCl	0,79	499,5	1,11	496	0,83	495	0,85	491
± 0	(CH ₃) ₃ SiCl	0,65 [†]	476 [†]	0,68	473,5	0,68	472,5	0,74	466,5

[†] Cyclohexan.

Hier ist der Substituenteneinfluß stärker als der Lösungsmiteleinfluß. Im Falle der Phenylsubstitution werden die Intensitäten durch das Lösungsmittel mehr beeinflußt als die Wellenzahlen.

Die Untersuchungen über den Lösungsmiteleinfluß lassen interessante zusätzliche Informationen über die Art der Bindungen erkennen. Doch erscheint es zu früh, hier schon im einzelnen darauf einzugehen.

MESSUNGEN AN CYCLOSILOXANEN

Bei der Kohydrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ können unter anderen die in *Abbildung 4* skizzierten Ringe entstehen. Besonders interessant erscheinen die Stellungsisomeren $\text{D}_2\text{D}_2^{\text{H}}$. Bei geeigneter Wahl der Trennsäulen ist eine gaschromatographische Trennung der beiden Isomeren möglich⁴ (*Abbildung 5*). Die Isomeren unterscheiden sich in ihren Spektren. Als Beispiel zeigt *Abbildung 6* einen Ausschnitt aus dem Ramanspektrum. Ihre Identifikation ist infrarot-, raman- und kernresonanzspektroskopisch

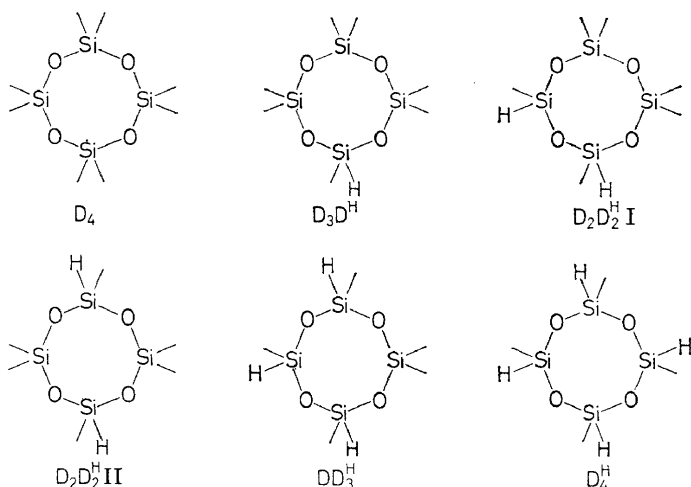


Abbildung 4. Formeln von Methylcyclotetrasiloxanen

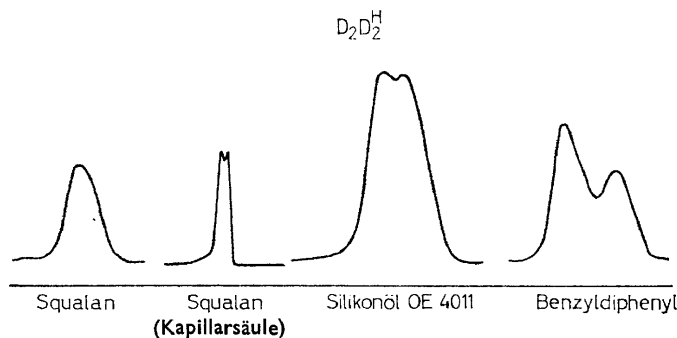
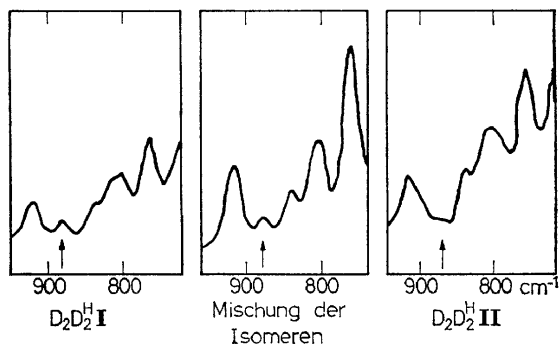


Abbildung 5. Gaschromatographische Trennung der $\text{D}_2\text{D}_2^{\text{H}}$ -Isomeren

SPEKTROSKOPIE AN SILICIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN


 Abbildung 6. Ramanspektren von D_2D_2H

möglich, insbesondere durch die Unterschiede der Schwingungsspektren zwischen 800 und 900 cm^{-1} , die im wesentlichen durch die Anzahl benachbarter D^H -Gruppen im Molekül bestimmt werden, wie *Tabelle 8* zeigt.







 Tabelle 8. Infrarotfrequenzen der Methylsiloxane im Gebiet von $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$

Anzahl der Gruppen	Substanz		Charakteristische Gruppierung	
0	D_4	D_3		
	$\begin{array}{c} D-D \\ \quad \\ D-D \\ 818\text{ cm}^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} D < D \\ \quad \\ D < D \\ 821\text{ cm}^{-1} \end{array}$	—D—D—	
1	D_3D^H $D-D^H$ $\begin{array}{c} D-D \\ \quad \\ D-D^H \\ 818\text{ cm}^{-1} \\ 832\text{ cm}^{-1} \text{ (Sch)} \end{array}$	D_2D_2H $D-D^H$ $\begin{array}{c} D^H-D \\ \quad \\ D-D^H \\ 813\text{ cm}^{-1} \\ 840\text{ cm}^{-1} \end{array}$	D_2D^H $D < D^H$ $\begin{array}{c} D < D^H \\ \quad \\ D < D^H \\ 817\text{ cm}^{-1} \\ 850\text{ cm}^{-1} \end{array}$	M_2D^H $M-D^H-M$ 798 cm^{-1} 846 cm^{-1}
	D_2D_2H $\begin{array}{c} D-D^H \\ \quad \\ D-D^H \end{array}$	DD_2H $\begin{array}{c} D < D^H \\ \quad \\ D < D^H \end{array}$	M_2D_2H $M-D^H-D^H-M$	—D—D ^H —D—
2	813 cm^{-1} 840 cm^{-1} 884 cm^{-1}	DD_3H $\begin{array}{c} D-D^H \\ \quad \\ D^H-D^H \end{array}$	811 cm^{-1} 843 cm^{-1} 886 cm^{-1}	
	813 cm^{-1} 817 cm^{-1} 850 cm^{-1}	M_2D_3H $M-D^H-D^H-D^H-M$	798 cm^{-1} 846 cm^{-1} 872 cm^{-1}	
3	810 cm^{-1} 840 cm^{-1} 873 cm^{-1} 900 cm^{-1}			
		800 cm^{-1} 842 cm^{-1} 870 cm^{-1} 888 cm^{-1} 892 cm^{-1}	$D-D^H-D^H-D^H-D-$	

Erste gaschromatographische Messungen, die Form der SiH-Bande der IR-Spektren und die Kernresonanzspektren deuten an, daß in diesen Ringen neben den Stellungsisomeren auch Konformationsisomere auftreten.

Tabelle 9 demonstriert die unterschiedlichen Protonenresonanzsignale für

Tabelle 9. Chemische Verschiebung der CH₃-Gruppe in D^H-bzw. D-Gruppen der Methylcyclo-tetrasiloxane

Anordnung	Multiplizität	τ (p.p.m.)
	2	9,795 ± 0,005
	2	9,818 ± 0,005
	2	9,843 ± 0,004
	1	9,862 ± 0,005
	1	9,891 ± 0,003
	1	9,908 ± 0,008

die einzelnen Strukturgruppen. Sie zeigen, daß die CH₃-Gruppen in den Ringen sowohl durch den Wasserstoff am selben Siliciumatom als auch über die Siloxanbindung hinweg durch weiter entfernte Wasserstoffatome induktiv beeinflußt werden.

Die Beeinflussung der SiOSi-Bindung durch die Wasserstoffsubstitution in den Methylcyclosiloxanringen ist aus *Tabelle 10* zu ersehen. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt in Molekül steigt sowohl die symmetrische als auch die antisymmetrische SiOSi-Valenzschwingung an. Gleichzeitig nimmt die Akzeptorkraft des Siloxansauerstoffs für phenolisches OH ab, das heißt, die Wasserstoffbrücken zwischen Phenol und Siloxansauerstoff

SPEKTROSKOPIE AN SILICIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Tabelle 10. Daten der SiOSi-Bindung in Methylcyclotetrasiloxanen

Substanz	ν_s SiOSi (Raman liquid)	S SiOSi (liquid)	ν_{as} SiOSi (IR-gas)	$\Delta\nu$ OH
D ₄	478	0,73	1090	152
D ₃ D ^H	486	0,80	1097	147
D ₂ D ₂ ^H II	497	—	1101	} 133
D ₂ D ₂ ^H I	496	—	1100	
DD ₃ ^H	509	1,02	1103	122
D ₄ ^H	521	1,08	1107	103

werden durch ein stärkeres Einbeziehen der freien Elektronen des Sauerstoffs in die $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen schwächer. Tabelle 11 zeigt, daß mit zunehmendem Wasserstoffgehalt auch die SiH-Valenzschwingung ansteigt.

Tabelle 11. Daten der SiH-Bande in Methylcyclotetrasiloxanen

Substanz	ν SiH (IR gas)	ν SiH (IR CCl ₄)	ν SiH (Raman liq.)	A/n SiH (CCl ₄)	S/nSiH (liquid)
D ₃ D ^H	2170	2163	2162	2,20	5,99
D ₂ D ₂ ^H II	2169	2162	2162	1,52	—
D ₂ D ₂ ^H I	2172	2163	2165	1,53	—
DD ₃ ^H	2174	2169	2173	1,51	5,40
D ₄ ^H	2180	2173	2176	1,43	5,42

Die erhöhten Intensitätswerte pro SiH-Bindung im Molekül beim D₃D^H, also beim Eintritt des ersten Wasserstoffs in das Ringmolekül, sind aus spektroskopisch theoretischen Gründen verständlich.

In Tabelle 12 sind die entsprechenden Werte für die Methylcyclotrisiloxane zusammengestellt. Diese Verbindungen wurden nur in geringen Mengen

Tabelle 12. Einige IR-Frequenzen von Methylcyclotrisiloxanen (Gas)

Substanz	ν_{as} SiOSi	ν SiH
D ₃	1040	—
D ₂ D ^H	1044	2174/2180
DD ₂ ^H	1048	2177/2181
D ₃ ^H	1052	2174/2180

gaschromatographisch isoliert und enthielten noch einige Verunreinigungen.

Im Rahmen einer Arbeit über die Kohydrolyse von H₂SiCl₂ mit (CH₃)₂SiCl₂ bzw. CH₃HSiCl₂ gelang es uns, die in den Abbildungen 7 und 8 gezeigten Produkte in verdünnten Lösungen in CCl₄ beziehungsweise CS₂ herzustellen und infrarotspektroskopisch zu vermessen. Die Zuordnung der Spektren und die Substanzidentifikation erfolgte nach den bei den Methylcyclotetrasiloxanen skizzierten Verfahren. Tabelle 13 läßt erkennen, daß auch hier die SiOSi- und SiH-Valenzschwingungen mit steigendem SiH-Gehalt im Molekül systematisch ansteigen.

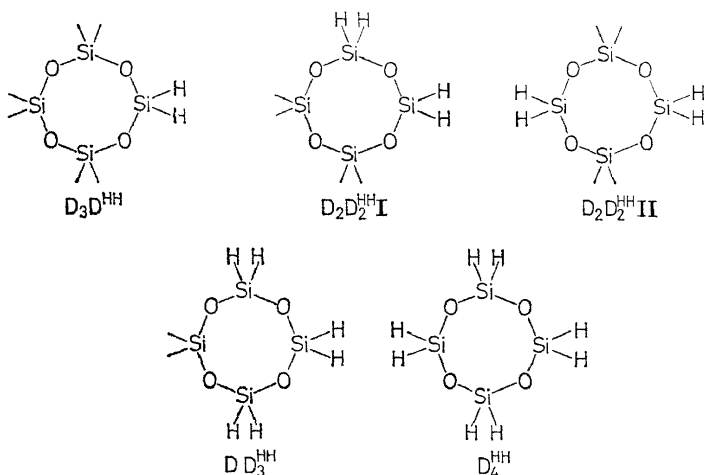
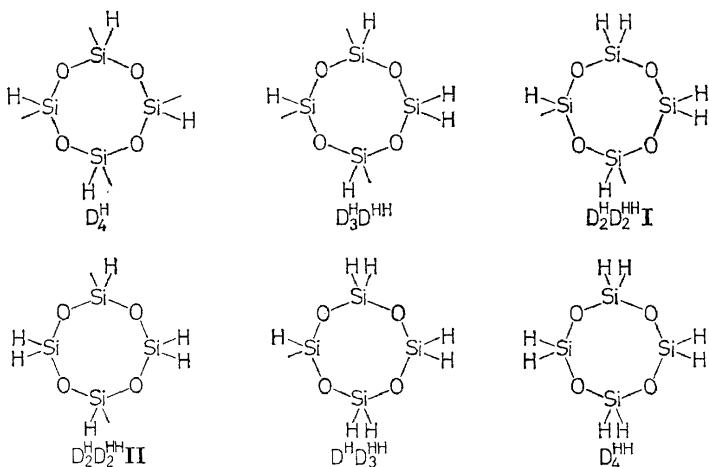


Tabelle 13. SiOSi- und SiH-Frequenzen von Cyclotetra-siloxanen (Lösungen in CCl_4)

Substanz	$\nu_s\text{SiOSi}$	$\nu_{as}\text{SiOSi}$	νSiH
D_4	555	1080	—
$\text{D}_3\text{D}^{\text{HH}}$	576	1083	2177
$\text{D}_2\text{D}_2^{\text{HH}}$	578	1090	2183
DD_3^{HH}	583?	1093	2187
D_4^{HH}	593	1114	2200
D_4^{H}	578	1090	2173
$\text{D}_3^{\text{H}}\text{D}^{\text{HH}}$	583	1097	2181
$\text{D}_2^{\text{H}}\text{D}_2^{\text{HH}}$	583	1100	2190
$\text{D}^{\text{H}}\text{D}_3^{\text{HH}}$	588	1105	2193
D_4^{HH}	593	1114	2200

SPEKTROSKOPIE AN SILICIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Diese Beispiele lassen klar erkennen, daß der Wasserstoff auf die Siloxanbindung induktiv verstärkend wirkt. Die SiH-Bindung selbst wird bei steigender Substitution von Methylgruppen durch Wasserstoff ebenfalls geringfügig verstärkt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch den komplexen Einsatz der spektroskopischen Meßmethoden wertvolle Aufschlüsse über die Bindungen in den Organosiliciumverbindungen zu erhalten sind. Die sichere Auswertung der Intensitätsmessungen in den Schwingungsspektren und der Kernresonanzspektren in theoretischer Hinsicht steht aber erst im Anfangsstadium.

Hier bedarf es noch eines umfangreichen experimentellen Materials.

Die hier wiedergegebenen Ergebnisse basieren auf Arbeiten von W. Ecknig, G. Engelhardt, C. Fischer, M. Jakoubkov'a, H. Jancke, G. Kessler, K. Licht, O. Nillius, P. Reich, H. Rotzsche, K.-H. Schowtka, W. Storek und K. Witke. Ohnen allen danke ich für ihren steten Einsatz.

Literatur

- ¹ K.-H. Schowtka und H. Kriegsmann. *VEB Carl Zeiss Jena Nachrichten* **9**, 3 (1961).
- ² P. Reich und H. Kriegsmann. *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 283 (1965).
- ³ G. Engelhardt und H. Kriegsmann. *Z. anorg. allg. Chem.* **336**, 286 (1965).
- ⁴ W. Ecknig, H. Rotzsche, und H. Kriegsmann. *Gaschromatographie*. Vorträge des V. Symposiums über Gaschromatographie in Berlin, Mai 1965, Seite 55.