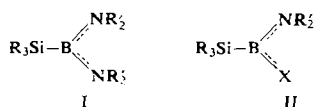


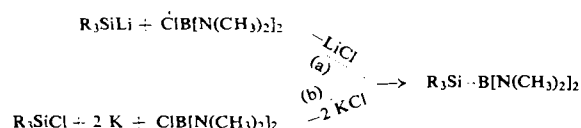
Verbindungen mit Silicium-Bor-Bindung [1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. G. Höllerer
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

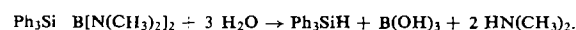
π -Bindungen zwischen Stickstoff- und Boratomen ermöglichen die Synthese stabiler Silicium-Bor-Bindungen [2]:



Triorganylsilyl-dialkylaminoborane vom Typ I sind auf einem der folgenden Wege zugänglich:



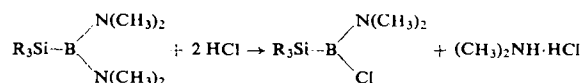
Nach Weg (a) läßt sich auch $Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]_2C_4H_9$, nicht jedoch $Ph_3Si-B(C_4H_9)_2$ darstellen; dies unterstreicht die Bedeutung der π -Bindung für die Stabilität der Si-B-Bindung. Die Hydrolyse von $Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]_2$ verläuft quantitativ nach



Methanolische Kalilauge reagiert mit allen Silylboranen unter Wasserstoffentwicklung, d. h. unter Hydrolyse der primär

entstehenden Si-H-Bindung. Silbersalze werden durch Silylborane zu Silber reduziert.

HCl in Äther greift in I nur die B-N-, nicht jedoch die Si-B-Bindung an. Die Umsetzung im Molverhältnis 2:1 führt zu Triorganylsilyl-dimethylamino-chloroboranen vom Typ II ($X = Cl$):



Die physikalischen Konstanten der analytisch und IR-spektroskopisch charakterisierten Verbindungen sind:

	Fp [°C]	Kp [°C]
$Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]_2$	50	150–160/HV [3]
$Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]_2Cl$	135	150–160/HV [3]
$Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]_2C_4H_9$	—	155–165/HV [3]
$(CH_3)_3Si-B[N(CH_3)_2]_2$	—	65/9 mm Hg
$(CH_3)_3Si-B[N(CH_3)_2]_2Cl$	—	42/9 mm Hg

Die Trimethylsilyl-Verbindungen sind an der Luft selbstentzündlich.

Eingegangen am 15. August 1962 [Z 331]

[1] XIX. Mitteilung über „Beiträge zur Chemie des Bors“.

[2] Im B-Tris-(triphenylsilyl)-N-trimethylborazol liegt ein ähnliches System vor; D. Seyferth u. H. P. Kögler, J. inorg. nucl. Chem. 15, 99 (1960).

[3] Temperatur des Ölbad. HV = Hochvakuum.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie

31. Mai bis 3. Juni 1962 in Münster/Westf.

Die Angewandte Chemie wird über das Hauptthema der Tagung: „Reaktionen von Gasen mit festen Stoffen“, einen Aufsatz veröffentlichen, der die wesentlichen Ergebnisse der Tagung einschließt. Hier sei daher nur ein Auszug aus Diskussionsvorträgen gebracht.

Elektrochemie

Unter den 14 Vorträgen elektrochemischen Inhalts behandelten etwa die Hälfte Elektrodenprozesse, insbesondere hiermit zusammenhängende kinetische Fragen. Von Harrison und Gerischer, Stuttgart, wurde über den Einfluß der Kristallorientierung auf die anodische Auflösung von Germanium berichtet. Es wurden die Ergebnisse von Messungen an (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen von Germanium-Einkristallen des n- und des p-leitenden Typs mitgeteilt. Die Flächen wurden durch orientiertes Schneiden dieser Kristalle erhalten. Wie theoretisch zu erwarten ist, erwiesen sich die Stromdichten bei gleicher Überspannung an der (100)-Fläche am größten und an der (111)-Fläche am kleinsten. Diese Beobachtung wird damit gedeutet, daß auf Grund der Atomanordnung in der (100)-Fläche keine Keimbildung, in der (110)-Fläche nur eine eindimensionale Keimbildung und an der (111)-Fläche eine zweidimensionale Keimbildung erforderlich ist. Die Unterschiede waren jedoch nicht so groß, wie zunächst erwartet wurde, was auf die im Realkristall vorhandenen Gitterstörungen zurückgeführt wurde. An n-Germanium, an dem der Einfluß der Oberflächenorientierung größer als am p-Germanium ist, wird auf Grund dieser Tatsache als orientierungsabhängiger geschwindigkeitsbestimmender Vorgang der Transport von Defektelektroden zur Oberfläche angenommen.

Ebenfalls an Germanium und auch an Silicium wurden von Gobrecht und Meinhardt, Berlin, Impedanzmessungen der Phasengrenzreaktion in Schwefelsäure beschrieben, die mit den Halbleitereigenschaften dieser Materialien in Verbindung gebracht werden. Anodisch tritt eine Defektelektrodenanreicherung bzw. eine Elektronenverarmung auf. Kathodisch ist es umgekehrt. Hierdurch überlagert sich der üblichen Helmholtz-Doppelschichtkapazität eine Raumladungskapazität. Unter besonderen Umständen kann statt einer kapazitiven auch eine induktive Komponente neben der ohmschen Komponente beobachtet werden. Untersucht wurden Metalle verschiedener Leitfähigkeiten, also verschiedener Defektelektroden- oder Elektronenkonzentrationen.

Eine weitere Untersuchung, über die Strohmeier und Gernert, Würzburg, berichten, befaßt sich mit der elektrolytischen Abscheidung von Beryllium aus niedrig schmelzenden metallorganischen Komplexsalzen vom Typ $MX \cdot nBeR_2$ mit $R = C_2H_5$. Für MX werden bevorzugt Alkalifluoride verwendet.

Vetter und Klein, Berlin, haben die Kinetik der Volmer-Reaktion $H_{ad} + H^+ + e^-$ der Wasserstoffelektrode untersucht, besonders wurde die Stromdichte-Potentialabhängigkeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration im sauren Gebiet und vom Bedeckungsgrad Θ der Platinelektrode mit atomarem Wasserstoff ermittelt. In der experimentell festgestellten Beziehung

$$i = k_1 \cdot f(\Theta) \cdot \exp(\alpha F E / RT) - k_2 \cdot g(\Theta) \cdot [H^+] \cdot \exp[-(1-\alpha) F E / RT]$$

erwiesen sich die Funktionen $f(\Theta)$ bzw. $g(\Theta)$ angenähert proportional $\exp(a \cdot \Theta)$ bzw. $\exp[b(1-\Theta)]$, entsprechend der Elowitsch-Gleichung als kinetischer Grundlage der Adsorp-