

Obwohl Zink unter den gewählten Reaktionsbedingungen als Phase thermodynamisch nicht stabil ist, kann es als Zwischengitterzink in der festen Oxidphase verbleiben und den Fehlorderungsgrad in oberflächennahen Bereichen erheblich verändern. Daher wurden die kinetischen Untersuchungen durch gleichzeitige Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergänzt, die eine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit gaben. Die Randschichttheorie schließt die Chemisorption des Wasserstoffs auf Grund dieses Ergebnisses als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.

Die Ergebnisse werden unter der Annahme einer katalytischen Wirksamkeit des Zwischengitterzinks gedeutet. Vorbehandlung der Proben in Luft und mit Sauerstoffionen, wodurch eine „Extraktion“ des Zwischengitterzinks erzielt wird, sprechen für diese Annahme.

37

Anwendung der polarographischen Adsorptionsanalyse zur Bestimmung des Pilocarpins im Kammerwasser des Auges

O. Hockwin, Bonn

Pilocarpin, ein in den Jaborandiblättern (*Pilocarpus Pennatifolius*) vorkommendes Alkaloid ($C_{11}H_{16}N_2O_2$) wird in der Augenheilkunde zur Senkung des Augeninnendruckes verwendet.

Bei der Untersuchung der Pilocarpinwirkung auf den Stoffwechsel der Augenlinse wurde eine Hemmung der Sauerstoffaufnahme beobachtet. Bei einer Konzentration von 10^{-3} M Pilocarpin im Nährmedium der Linse war die O_2 -Aufnahme völlig gehemmt.

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Pilocarpins versagen bei der Kammerwasseruntersuchung wegen der geringen Menge des Untersuchungsmaterials (nur 0,1 bis 0,15 ml Kammerwasser).

Bei der polarographischen Adsorptionsanalyse wird die Herabsetzung oder Unterdrückung polarographischer Maxima durch kapillaraktive Stoffe gemessen. v. Stackelberg und Schütz bestimmten nicht die Abnahme der Maximumhöhe, sondern die Verlagerung des Abbruchpotentials. Dieses ist der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes direkt proportional. Diese Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Pilocarpins.

Kammerwasseruntersuchungen an Augen von Menschen und Kaninchen ergaben, daß 20 Minuten nach der Gabe von Pilocarpin $1/5$ bis $1/10$ der verabfolgten Menge im Kammerwasser auftritt. Diese Konzentration genügt zur vollständigen Hemmung der O_2 -Aufnahme der Augenlinse.

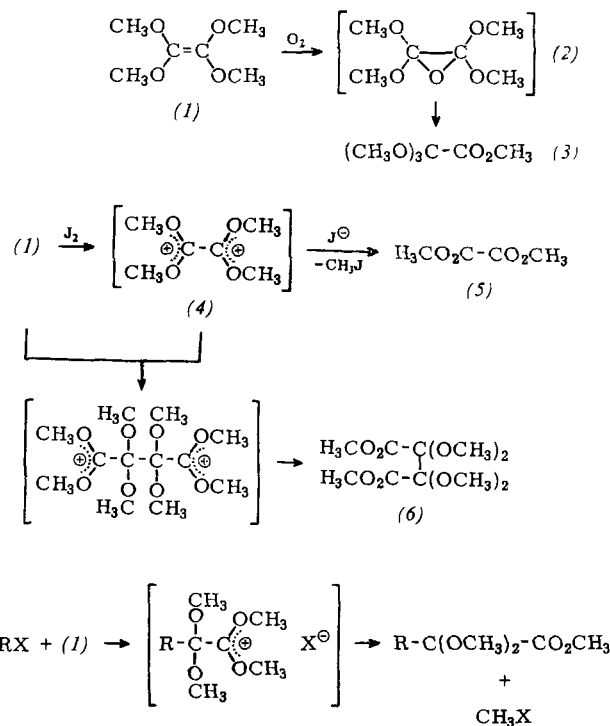
38

Reaktionen mit Tetramethoxy-äthylen

R. W. Hoffmann, Heidelberg

Tetramethoxy-äthylen (1) ist als besonders elektronenreiches Olefin in hohem Maße oxydationsempfindlich. Mit Sauerstoff bildet es wohl über das intermediäre Epoxyd (2) Trimethoxyessigsäuremethylester (3) (39 %) neben Dimethylcarbonat (51 %). Oxydiert man es mit Jod, so resultiert Dimethyloxalat (5) (61 %) neben wenig Tetramethoxybernsteinsäuremethylester (6). Das Auftreten eines Radikalkations läßt sich nicht ausschließen, doch ist die Bildung von (5) und (6) am einfachsten über das Tetramethoxyäthylen-Dikation (4) zu formulieren. Angriff von Jodid auf (4) gibt (5), der Angriff von (4) auf (1) ergibt (6). Dem entspricht, daß die Oxydation mit Jod in Gegenwart von $AgBF_4$, das alles gebildete Jodid abfängt, überwiegend zu (6) führt, das auch bei höherer Temperatur aus (1) mit $AgBF_4$ oder $HgCl_2$ gewonnen werden kann.

Die Verbindung (6) entsteht durch eine Alkylierung von (1) mit (4), die ähnlich mit anderen Kationen gleichfalls leicht gelingt: z. B. mit Tropyliumbromid (62 %), Benzoldiazoniumchlorid (88 %), Tritylchlorid (30 %). Je größer die (δ)-Ladung an der Alkylgruppe ist, desto leichter gelingt die Alkylierung von (1), während z. B. mit n-Butyljodid eine Reaktion ausbleibt. Das zeigt, daß (1) leicht in einer S_N1 -Reaktion angegriffen wird, selbst aber nicht als Nucleophil in S_N2 -Reaktionen in Erscheinung tritt.



39

Beziehungen zwischen Rotationsisomerie, Wasserstoffbrücken-Bindung und Substituenten-Effekten

H. Hoyer und M. Chua, Bonn

Innermolekulare Wasserstoffbrücken zu drehbaren C=O-Gruppen sollen angeblich durch Methyl- oder Methylengruppen in o-Stellung zu den Carbonylgruppen durch Bindungsdeformation verfestigt werden [1]. Diese Vorstellung läßt sich durch die IR-spektroskopische Untersuchung von Lösungen (CCl_4) prüfen, in denen einer OH-Gruppe außer einer Carbonylgruppe noch ein weiterer Protonenakzeptor zur Bildung innerer Wasserstoffbrücken angeboten wird.

Das IR-Spektrum des 2-Hydroxy-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydronaphthoesäure-methylesters zeigt, daß es hier die postulierte Verfestigung nicht gibt. Die Estergruppe ist vielmehr aus der Ebene des aromatischen Systems herausgedreht.

Bei Verbindungen wie dem N-(4-Methylphenyl)-hydroxy-3-methoxycarbonyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthylidenimin oder dem N-(4-Methylphenyl)-2-hydroxy-3-methoxycarbonyl-5,6-dimethylbenzylidenimin wird die Wasserstoffbrücke zur Azomethingruppe dagegen durch die orthoständige Methylengruppe bzw. Methylgruppe begünstigt. Sie schränken die freie Drehbarkeit der Azomethingruppe ein und setzen dadurch den Energieunterschied zwischen der zur Bildung der Wasserstoffbrücke erforderlichen Konformation und einer dazu ungeeigneten, im übrigen aber stabileren Konformation herab.

Die gleiche Erklärung wird für die Erleichterung der Wasserstoffbrückenbindung zur Aldehydgruppe im 2-Hydroxy-3-

[1] I. M. Hunsberger, H. S. Gutowsky, W. Powell, L. Morin u. V. Bandirco, J. Amer. chem. Soc. 80, 3294 (1958); dieselben in D. Hadzi: Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1959, S. 461-474.

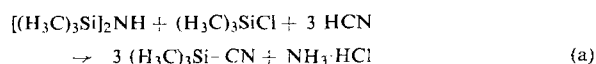
nitro-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthaldehyd gegeben. Das IR-Spektrum der in CCl_4 gelösten Verbindung hat zwei Carbonylbanden, aus deren Intensitäten abzuleiten ist, daß hier die Wasserstoffbrücke zur Aldehydgruppe weniger benachteiligt ist als im einfacheren 3-Nitrosalicylaldehyd.

40

Zur Darstellung von Cyansilanen

J. Hundek, München

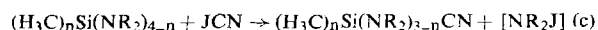
Durch Zusatz von Trimethylchlorsilan bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amin und Blausäure [1] wird etwa die doppelte Ausbeute an Trimethyl-cyansilan erzielt [Gl. (a)]:



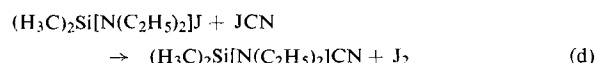
Addukte aus Jodsilan und tertiärem Amin reagieren bereits zwischen -20 und -70°C mit Blausäure oder Jodcyan unter Bildung von Cyansilanen, etwa nach Gl. (b).



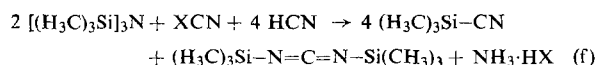
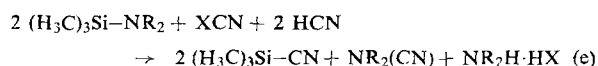
Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Methyl-dialkylamino-silane in Substanz oder in Äther gelöst, unter 0 bis ca. -20°C , entstehen Methyl-dialkylamino-cyansilane gemäß Gl. (c) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).



Dimethyl-diäthylamino-cyansilan konnte auch aus Dimethyl-diäthylamino-jodsilan und Jodcyan in 28-proz. Ausbeute dargestellt werden:



Die Umsetzung von Organylsilylaminen mit Blausäure und Halogencyan ergibt ebenfalls Organyl-cyansilane [Gl. (e)]. Daneben entstehen bei Verwendung von Organylsilyl-dialkylaminen Dialkylcyanamide und Organylsilyl-carbodiimide [Gl. (f)].



Trialkyl-cyansilane $\text{R}_3\text{Si-CN}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) sind ferner bei der Reaktion von Dicyan mit Trialkyl-methylaminosilanen neben Cyanformamidin-Derivaten nachweisbar.

[1] T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey jr. u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 80, 4151 (1958).

41

Isotopieeffekte bei Trennungen von seltenen Erden an Ionenaustauschern

H. Ihle, Bonn

Gleichgewichte beim chemischen Austausch von Isotopen sind bisher hauptsächlich für leichte Elemente (H, Li, B, C, N, O) gemessen worden. Die Gleichgewichtskonstanten sind in diesen Fällen erheblich größer oder kleiner als eins.

Für Elemente mittlerer bis hoher Massenzahl sind die Gleichgewichtskonstanten K des Austausches von Isotopen nahezu eins. Für $\varepsilon = K-1$ lassen sich Werte von 10^{-3} bis 10^{-4} abschätzen.

Wir haben die Quotienten der Verteilungskoeffizienten von Samarium-Isotopen zwischen einem Kationenaustauscher

und zwei komplexbildenden wässrigen Phasen gemessen. Wegen der hohen Selektivität der Ionenaustausch-Chromatographie reichten Band-Elutionsversuche mit Mikrokolonnen (Länge 80 mm, innerer Durchmesser 2 mm) aus, um massenspektrometrisch meßbare Anreicherungen zu erhalten. Werte für ε wurden aus den gemessenen relativen Häufigkeiten der Samarium-Isotope berechnet [1]. Für zwei benachbarte Samarium-Isotope mit den Massenzahlen M und $M+1$ wurden bei 20°C folgende Werte für ε erhalten:

$$\varepsilon_1 = K_1 - 1 = \frac{[M]_r[M+1]_{w1}}{[M]_{w1}[M+1]_r} - 1 = 3,4 \times 10^{-5} \quad 10^{-6}\%$$

$$\varepsilon_2 = K_2 - 1 = \frac{[M]_r[M+1]_{w2}}{[M]_{w2}[M+1]_r} - 1 = 2,4 \times 10^{-5} \quad 10^{-6}\%$$

r: Kationenaustauscher Dowex 50W X 4

w1: wäßrige Lösung von 0,4 M α -Hydroxyisobuttersäure; pH = 3,45

w2: wäßrige Lösung von 0,43 M Tartronsäure; pH = 2,00

Die Ergebnisse sind niedriger als sich aus einer Abschätzung auf Grund der bestehenden Theorie erwarten läßt. Die Diskrepanz ist wahrscheinlich damit zu begründen, daß für die theoretischen Ansätze eine Reihe idealisierender Voraussetzungen gemacht werden müssen, die experimentell nicht zu verifizieren sind.

[1] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 54, 1203 (1958).

42

Beeinflussung der Sperreigenschaften oxydgeschützter pn-Übergänge in Si

D. Jahn, Baden (Schweiz)

Die Sperreigenschaften von pn-Übergängen in Silicium lassen sich stabilisieren durch Bedeckung der Kristalloberfläche mit einer isolierenden Schutzschicht besonders an den Stellen, an denen die Übergänge an die Oberfläche treten. Wählt man als Isolator SiO_2 , das sich aus dem Si durch Hochtemperatur-oxydation in Schichten von einigen μ Dicke erzeugen läßt, so hat der Oxydationsprozeß für die Sperreigenschaften häufig ungünstige Nebenwirkungen: Neuverteilung dotierender Stoffe an der Phasengrenze Si/ SiO_2 gemäß den Verteilungskoeffizienten; Eindiffusion schnell-diffundierender Verunreinigungen mit hohem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit und Bildung von Ausscheidungen im Kristallvolumen beim Abkühlen; Bildung von Inversionsschichten im Si infolge von Raumladungen in der SiO_2 -Schicht.

Wurden Si-Proben mit npn-Struktur (P-Diffusion in p-Si mit 1000 Ωcm) und mechanisch-chemisch freigelegten pn-Übergängen, die eine harte Charakteristik und hohe Sperrspannungen (>1000 Volt) aufwiesen, in trockenem O_2 bei 1000°C oxydiert (SiO_2 -Schichtdicke $0,1 \mu$), so ging die Sperrwirkung vollständig verloren. Diese Veränderung war zum Teil durch einen Oberflächeneffekt bedingt. Wenn nämlich die oxydierten Proben in einem Elektrolyten (z. B. in Glykol mit 2 % H_2O und 0,4 % KNO_3) einige Minuten anodisch auf 50 bis 200 Volt gegen eine Pt-Kathode polarisiert worden waren, so ließen sich anschließend – bei allerdings immer noch weicher Kennlinie, was auf Fehler im Volumen zurückzuführen ist – wieder hohe Sperrspannungen erreichen. Die gleichen Veränderungen zeigten die Proben, wenn die Oxydschicht mit HF entfernt oder die Probe in HF/HNO_3 geätzt wurde. Die Möglichkeit, die Wirkung der thermisch erzeugten SiO_2 -Schicht auf den darunter befindlichen Halbleiter durch elektrolytische Behandlung zu verändern, bestätigt die Auffassung [1,2], daß im SiO_2 in der Nähe der Grenzfläche zum Si Sauerstoffleerstellen vorliegen, die eine starke positive

[1] J. E. Thomas u. D. R. Young, IBM Journal 8, 368 (1964).

[2] M. Croset, Onde électrique 45, 499 (1965).