

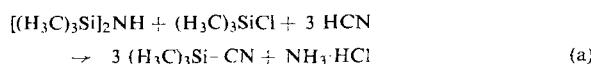
nitro-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthaldehyd gegeben. Das IR-Spektrum der in CCl_4 gelösten Verbindung hat zwei Carbonylbanden, aus deren Intensitäten abzuleiten ist, daß hier die Wasserstoffbrücke zur Aldehydgruppe weniger beteiligt ist als im einfacheren 3-Nitrosalicylaldehyd.

40

Zur Darstellung von Cyansilanen

J. Hundeck, München

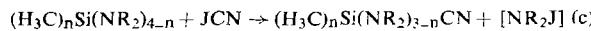
Durch Zusatz von Trimethylchlorsilan bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amin und Blausäure [1] wird etwa die doppelte Ausbeute an Trimethyl-cyansilan erzielt [Gl. (a)]:



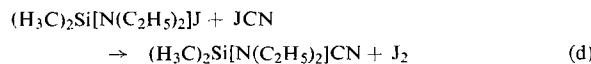
Addukte aus Jodsilan und tertiärem Amin reagieren bereits zwischen -20 und -70°C mit Blausäure oder Jodcyan unter Bildung von Cyansilanen, etwa nach Gl. (b).



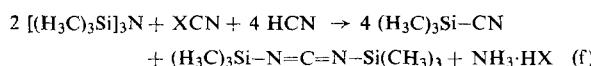
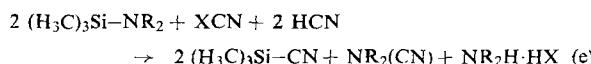
Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Methyl-dialkylaminosilane in Substanz oder in Äther gelöst, unter 0 bis ca. -20°C , entstehen Methyl-dialkylamino-cyansilane gemäß Gl. (c) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).



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



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



Trialkyl-cyansilane $\text{R}_3\text{Si}-\text{CN}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) sind ferner bei der Reaktion von Dicyan mit Trialkyl-methylaminosilanes 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 Ionen austauschern

H. Ihle, Bonn

Gleichgewichte beim chemischen Austausch von Isotopen sind bisher hauptsächlich für leichte Elemente ($\text{H}, \text{Li}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$) 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 Ionen austausch-Chromatographie reichten Band-Elutionsversuche mit Mikrokolumnen (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:

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

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

- 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 Hochtemperaturoxydation in Schichten von einigen μ Dicke erzeugen läßt, so bat 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 Ohm·cm) 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 μ), 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).

Raumladung darstellen. Im hohen Feld, das unter den Elektrolysebedingungen herrscht, wird offenbar auch schon bei Raumtemperatur eine Ionenwanderung möglich, die zur Entfernung der Raumladung führt.

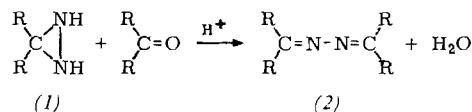
43

Umwandlung von Diaziridinen in Azine

A. Jankowski, Essen

Diaziridine (1) sind isomer mit Hydrazonen. Ihre saure Hydrolyse führt, wie bei den Hydrazonen, zu Hydrazinsalz und Keton. Im Gegensatz zu Hydrazonen lassen sie sich nicht neutral oder alkalisch hydrolysieren, was ihre Verwendungsmöglichkeit bei der Hydrazinsynthese über die Diaziridine sehr einschränkt.

Durch eine neue Reaktion lassen sich Diaziridine in Azine (2) überführen: Behandelt man Diaziridine mit katalytischen Mengen Säure, wäßrigen Lösungen saurer Salze (Hydrazinsulfat) oder saurer Agentien (Ionenaustauscher) in Gegenwart einer Carbonylverbindung unter Einhaltung eines sauren Mediums, so spaltet der Diaziridinring auf, und es erfolgt Reaktion mit der Carbonylverbindung zum Azin:



Die Reaktion verläuft exotherm. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig. Bei 50 °C ist C-Methyl-C-äthyldiaziridin bereits nach 30 min vollständig umgewandelt, bei 25 °C dagegen erst nach 9 Std. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird außerdem durch die Reste R bestimmt. Sie nimmt in der Reihenfolge C,C-Dimethyl- < C-Methyl-C-äthyl- < C,C-Djäthyl-diaziridin zu.

Der günstigste pH-Wert beträgt 2,5. Unterhalb dieses Wertes wird das Azin teilweise in Hydrazinsalz und Keton gespalten, oberhalb findet eine ungeklärte Nebenreaktion statt, die unter Ammoniak- und Stickstoffbildung verläuft und zu Ausbeuteverlusten führt. Wird statt Säure eine wäßrige Hydrazinsalzlösung verwendet und die Lösung mit Hydrazinsalz bei pH = 2,0 bis 2,5 gehalten, so unterbleibt die Hydrolyse des Azins, und dieses bildet sich mit 95 % Ausbeute.

Die Azinbildung besitzt technisches Interesse, da die Azine durch Hydrolyse leicht in Hydrazinhydrat überführt werden oder als Ausgangsstoffe für Synthesen dienen können.

43a

Über eine exakte und einfache Berechnung des CC-Abstands im Benzol

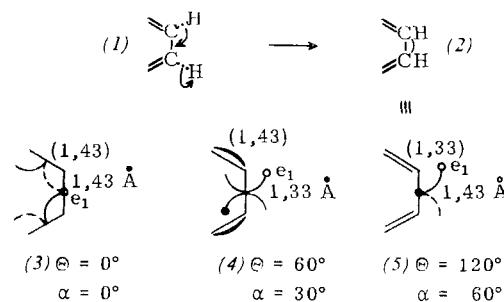
J. J. Jennen, Mortsel (Belgien)

Für das Benzol besteht eine Diskrepanz zwischen dem gemessenen CC-Abstand von 1,39 Å und dem Mittelwert aus echtem Einfach- und Doppelbindungsabstand $(1,54 + 1,33)/2 = 1,43$ Å. Nach Rogowski [1] läßt sich diese Diskrepanz durch eine Verkürzung der CC-Einfachbindung erklären. Nach Jennen ist eine σ -Delokalisierung – durch eine Ladungsverschiebung vom Wasserstoff der drei m-ständigen CH-Bindungen zum aromatischen Kern – für diese Verkürzung verantwortlich. Die Kekulé-Struktur (1) geht dabei in eine Thiele-Struktur (2) mit gesättigten Partialvalenzen über. Der Referent führt für die Struktur (2) – an der also σ -Elektronen beteiligt sind – eine Segmentschreibweise [2] ein [siehe (3)–(5)]; der Segmentradius für Einfach- und Doppelbindung ist gleich. Zur Beschreibung der Bindungs-

[1] F. Rogowski, Fortschr. chem. Forsch. 4, 44 (1962).

[2] J. J. Jennen, J. prakt. Chem. [2] 25, 188 (1964).

zustände muß ein Segment um die zur z-Achse des Benzols parallele, durch das betrachtete Atom laufende Achse (Winkel Θ) und gleichzeitig um die Segmentachse (Kreismittelpunkt – Bogenmitte) gedreht werden (Winkel $\alpha = \Theta/2$). So



resultieren ausschließlich drei Strukturen: eine Kauffmann-(3) und zwei Thiele-Strukturen, (4) und (5), und für die CC-Bindungslänge im Benzol folgt ein Mittelwert $(1,33 + 1,43 + 1,43)/3 = 1,397$ Å. Der experimentelle Wert beträgt ebenfalls 1,397 Å [3, 4].

[3] A. Almenningen, O. Bastiansen u. L. Fernholz, Kgl. norske Vidensk. Selsk., Skr. Nr. 3 (1958).

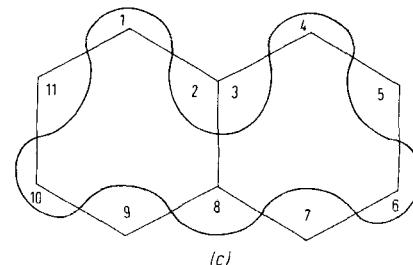
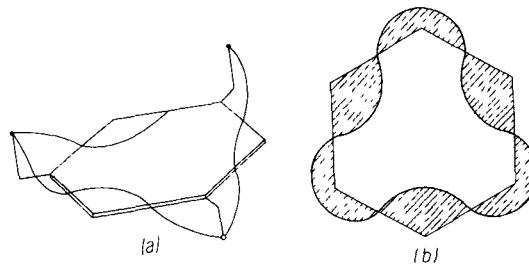
[4] A. Langseth u. B. P. Stoicheff, Canad. J. Physics 34, 350 (1956).

43b

Eine neue semiquantitative Berechnung der Delokalisierungsenergie in Benzol und den Acenen

J. J. Jennen, Mortsel (Belgien)

Die durch die mobilen (sechs π - und sechs σ -)Elektronen im Benzol bedingten Ringströme werden graphisch nach der Segmentmethode wiedergegeben [1]. Danach erhält man Abb. (a), in der die Hälfte der gesamten Bahn für ein mobiles Elektron gezeichnet ist (die andere Hälfte ist spiegelbildlich zur Ebene des Benzolkerns). Durch den Segmentenspin und den Austausch (Umschaltung) in der Kauffmann-Struktur bewegen sich die mobilen Elektronen abwechselnd ober- und



unterhalb der Ringebene. Durch Projektion der in Abb. (a) gezeigten Bahnen ergeben sich die gleichgroßen Flächen der Abb. (b), die ein Maß für die Delokalisierungsenergie sind [2]. Nach der Segmentmethode errechnen sich für die Acene

[1] Graphische Darstellung mit sechs π -Elektronen allein: J. J. Jennen, Meded. vlaamse chem. Veren. 26, 208 (1964) [Kekulé-Nummer].

[2] A. J. Staverman, Chem. Weekbl. 39, 344 (1942); Chem. Zbl. 1942, II 2466.