

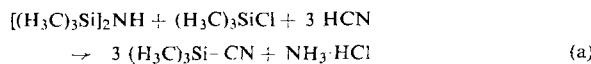
nitro-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthaldehyd gegeben. Das IR-Spektrum der in CCl_4 gelösten Verbindung hat zwei Carbonylbanden, aus deren Intensitäten abzuleiten ist, daß hier die Wasserstoffbrücke zur Aldehydgruppe weniger beteiligt ist als im einfacheren 3-Nitrosalicylaldehyd.

40

Zur Darstellung von Cyansilanen

J. Hundeck, München

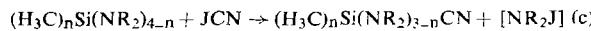
Durch Zusatz von Trimethylchlorsilan bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amin und Blausäure [1] wird etwa die doppelte Ausbeute an Trimethyl-cyansilan erzielt [Gl. (a)]:



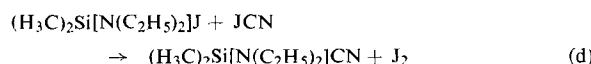
Addukte aus Jodsilan und tertiärem Amin reagieren bereits zwischen -20 und -70°C mit Blausäure oder Jodcyan unter Bildung von Cyansilanen, etwa nach Gl. (b).



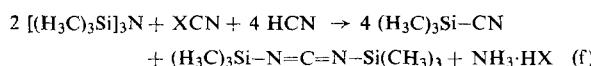
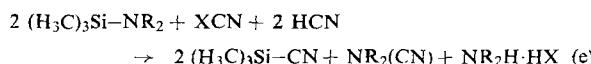
Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Methyl-dialkylamino-silane in Substanz oder in Äther gelöst, unter 0 bis ca. -20°C , entstehen Methyl-dialkylamino-cyansilane gemäß Gl. (c) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).



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



Die Umsetzung von Organosilylaminen mit Blausäure und Halogencyan ergibt ebenfalls Organyl-cyansilane [Gl. (e)]. Daneben entstehen bei Verwendung von Organosilyl-dialkylaminen Dialkylcyanamide und Organosilyl-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-methylenosilanes 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 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).