

# Neuartige Verbindungen des Siliciums<sup>\*)</sup>

Von Prof. Dr. ROBERT SCHWARZ

Chemisches Institut der Universität Königsberg i. Pr.

Eingeg. 28. April 1938

**E**s ist bekanntlich das Vorrecht des Kohlenstoffs gegenüber allen anderen Elementen, sich zu langen Ketten oder vielgliedrigen Ringen zusammenschließen zu können und so jene vielgestaltigen Moleküle zu erzeugen, die das Wesen der organischen Verbindungen ausmachen. Abgesehen davon, daß die Zahl der Kohlenstoffatome beträchtlich sein kann, ist weiterhin auch die Festigkeit der C-Bindungen von unübertroffener Größe. Denn den spaltenden Einflüssen der Oxydation, der Hydrolyse oder anderer ähnlich wirkender Reaktionen unterliegen sie in nur sehr beschränktem Maße und unter besonderen Bedingungen.

Von den übrigen, die sog. anorganischen Verbindungen bildenden Elementen sind in bescheidenem Maße lediglich Schwefel und Silicium zu Verbindungen mit kettenförmigem Aufbau befähigt. Über die Zahl 6 ist man aber bisher auch bei ihnen nicht gekommen. Wenn in dieser Hinsicht noch ein Fortschritt zu erwarten ist, so kann er wohl am ehesten bei dem nächsten Homologen des Kohlenstoffs, dem Silicium, erreicht werden. Eines wird aber dabei von vornherein sicher sein, nämlich der Umstand, daß Siliciumketten dank der überragenden Sauerstoffaffinität des Elements in chemischer Hinsicht ungleich angreifbarer, reaktionsfähiger und labiler sein werden. Eine „organische Chemie“ des Siliciums wird daher stets durch diese Spezifität beeindruckt sein. Im übrigen aber könnte sie sehr wohl dank der großen Empfindlichkeit der Siliciumketten Einblicke in den Chemismus von Reaktionen gestatten, die auch für die Kohlenstoffchemie aufschlußreich werden könnten. Schon aus diesem Grunde dürfte es sich verlorenen, möglichst langgliedrige Siliciumketten darzustellen und deren Umsetzungen zu studieren.

Ansätze zu einer solchen Siliciumchemie liefern die hochmolekularen Chloride dieser Elemente, die aus dem einfachsten Glied der Reihe, dem  $\text{SiCl}_4$ , durch thermische Behandlung entstehen können.

Wir haben vor kurzem gezeigt<sup>1)</sup>, daß man von  $\text{SiCl}_4$  aus in einem heißkalten Rohr nach Stähler in Argonatmosphäre zu einem Chlorid  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  gelangen kann, das bei einer Molekülgröße von 1060 und einer Kettenlänge von 10 Siliciumatomen das langgliedrigste Gebilde aller bisher bekannten anorganischen Verbindungen ist und dank seiner großen Reaktionsfähigkeit zu Untersuchungen in dem eben genannten Sinne geeignet erscheint.

Betreffs Einzelheiten der Darstellung des neuen Chlorids sei auf unsere erste Mitteilung verwiesen<sup>1)</sup>.

Tabelle 1.

Verhältnis Si:H:Cl bei höheren Siliciumchloriden.

Formel	Verhältnis Si:Cl	Verhältnis von Si:H entwickelt bei der Zersetzung mit NaOH
$\text{SiCl}_4$	1:4	1:0
$\text{Si}_2\text{Cl}_6$	1:3	1:1
$\text{Si}_3\text{Cl}_8$	1:2,66	1:1,33
$\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$	1:2,2	1:1,80
$\text{Si}_{22}\text{Cl}_{42}$	1:2,1	1:1,90

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf dem X. Internationalen Kongreß für Chemie in Rom am 20. Mai 1938.

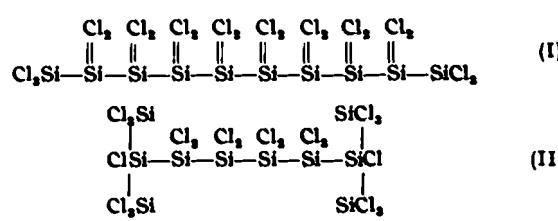
<sup>1)</sup> R. Schwarz u. H. Meckbach, 1. Mitt., Z. anorg. allg. Chem. 232, 241 [1937].

Für die Analyse stehen zwei verschiedene, einander ergänzende Methoden zur Verfügung, nämlich einmal die Bestimmung des Verhältnisses Si:Cl, das andere Mal die Bestimmung des bei der Zersetzung mit Natronlauge frei werdenden Wasserstoffes. Die Menge des Wasserstoffes ist von der Kettenlänge der Siliciumverbindung abhängig und zeigt, wie Tabelle 1 angibt, bei einem wasserstofffreien Siliciumchlorid die Kettenlänge an.

Es ergibt sich insofern eine Gesetzmäßigkeit, als sich die Zahlen für Chlor und Wasserstoff stets zu 4 ergänzen. Gefunden wurden bei derartigen Analysen z. B. die Verhältniszahlen  $\text{Si}:\text{Cl}:\text{H} = 1:2,203:1,803$ , aus denen sich die Formel  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  ableiten läßt.

Die Richtigkeit der Formel könnte durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden. Das Chlorid ist in organischen Lösungsmitteln wie Äther und Benzol unzersetzt löslich, bei der kryoskopischen Methode in Benzol erhielten wir Werte von 1032 und 1108, die mit dem theoretischen Wert 1060 hinreichend übereinstimmen.

Bei einer Verbindung von der Formel  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  sind natürlich ebenso wie bei zehngliedrigen Kohlenstoffverbindungen zahlreiche Isomere denkbar. Insofern ist die Aufstellung einer Konstitutionsformel für unser Chlorid nicht ohne weiteres möglich. Abgesehen von der nachstehend gezeichneten geraden Kette (I) kommen auch verzweigte Ketten in Betracht. Der Umstand, daß das Chlorid nicht fest ist und auch nicht zur Kristallisation gebracht werden kann, spricht aus Analogiegründen mit hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen für eine verzweigte Kette. Der einfachste in dem Formelbild (II) wiedergegebene Fall hat insofern besondere Berechtigung, als er die Entstehung der Verbindung auf die Aneinanderlagerung von Radikalen zurückführt, die aus den einfachen niedrigsten Gliedern der Reihe, dem  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$  und dem  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  entstanden zu denken sind.



Die chemischen Eigenschaften des Chlorids  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  sind in der Mitteilung I geschildert. Dort wurde auch bereits das Hydrolysenprodukt  $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22}$  beschrieben.

## Das Chlorid $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}\text{H}_2$ <sup>2)</sup>.

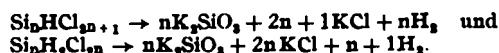
Führt man die thermische Behandlung des Siliciumtetrachlorids statt in Argonatmosphäre im Wasserstoffstrom durch, so entsteht ein Abkömmling des  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ , nämlich das Chlorid  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}\text{H}_2$ . Dieses Chlorid ist bei höherer Temperatur in noch höherem Maße zersetzblich als das wasserstofffreie Chlorid. Infolgedessen erfolgt seine Reindarstellung in der Weise, daß man das Rohprodukt im Hochvakuum lediglich bis 170° erhitzt. Hierbei destillieren alle niederen Fraktionen ab und das zurückbleibende Öl ist einheitlich. Es ist farblos und bei Raumtemperatur ebenso zähflüssig wie das wasserstofffreie Chlorid  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ . Über seine Zusammensetzung klärte uns

<sup>2)</sup> Wegen Einzelheiten vgl. R. Schwarz u. R. Thiel, 2. Mitt., Z. anorg. allg. Chem. 235, 247 [1938].

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf. Die Analyse wasserstoffhaltiger Siliciumchloride beruht auf folgender allgemeiner Grundlage: Sowohl das Verhältnis Si:Cl als auch das von Si:H ist von der Kettenlänge abhängig. Während bei der hydrolytischen Zersetzung mit KOH die wasserstofffreien Chloride nach:



zerfallen, reagieren die gemischten Chloride, bei denen ein oder mehrere Cl durch H ersetzt sind, nach:



Für die uns hier interessierenden Chloride sind die Werte für einzelne Glieder in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Verhältnis Si:Cl:H bei wasserstoffhaltigen Siliciumchlorverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Si}_n\text{HCl}_{2n+1}$ .

Formel	Verhältnis Si:Cl	Verhältnis Si:H
$\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{H}$	1:2,50	1:2,00
$\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{H}$	1:2,33	1:2,00
$\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{H}$	1:2,25	1:2,00
$\text{Si}_5\text{Cl}_{10}\text{H}$	1:2,17	1:2,00
$\text{Si}_6\text{Cl}_{12}\text{H}$	1:2,125	1:2,00
$\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}$	1:2,10	1:2,00

Tabelle 3.

Verhältnis Si:Cl:H bei wasserstoffhaltigen Siliciumchloriden der Zusammensetzung  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n}\text{H}_2$ .

Formel	Verhältnis Si:H	Verhältnis Si:H	Molekulargewicht
$\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$	1:2,00	1:3	200
$\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{H}_2$	1:2,00	1:2,66	290
$\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{H}_2$	1:2,00	1:2,50	397
$\text{Si}_5\text{Cl}_{10}\text{H}_2$	1:2,00	1:2,33	595
$\text{Si}_6\text{Cl}_{12}\text{H}_2$	1:2,00	1:2,25	793
$\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$	1:2,00	1:2,20	991
$\text{Si}_{11}\text{Cl}_{22}\text{H}_2$	1:2,00	1:2,18	1090

Die erhaltenen Analysenzahlen ergaben das Verhältnis Si:Cl:H = 1:2,00:2,20. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab Werte von 924 und 900. Aus diesen Daten folgt für das neue Chlorid die Formel  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ . Für ihre Struktur gilt das gleiche, wie oben für das Chlorid  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  gesagt. Auch hier kann eine gerade oder verzweigte Kette von 10 Siliciumatomen vorliegen.

Die Hydrolyse dieses Chlorids bietet gegenüber denjenigen des wasserstofffreien Grundkörpers insofern eine Besonderheit, als hier nicht allein die Chloratome, sondern auch die Wasserstoffatome gegen OH austauschbar sind. Die Empfindlichkeit der Chloratome gegenüber Wasser ist aber bedeutend größer als die der an Silicium gebundenen H-Atome. Infolgedessen gelingt es unter extrem milden Bedingungen, lediglich die 20 Cl-Atome gegen OH auszutauschen. In welcher Weise es möglich ist, zu dem Hydrolysenprodukt  $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{20}\text{H}_2$  zu gelangen, ist in der 2. Mitteilung (l. c.) geschildert worden. Es wurde dabei auch auf das in zweiter Stufe entstehende Produkt  $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{21}\text{H}$  hingewiesen.

#### Die thermische Zersetzung des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ und die Darstellung des Silicium-Subchlorids $\text{SiCl}^{\bullet}$ .

Das Verhalten des Chlorids  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$  bei der fraktionierten Vakuumdestillation zeigte, daß es sehr thermolabil ist und leicht in niedriger siedende Chloride mit kürzerer Kette auseinanderbricht. Um eine solche thermische Zersetzung unter besonders kräftig wirkenden Bedingungen

<sup>1)</sup> Dieses Kapitel ist in Gemeinschaft mit U. Grigor bearbeitet.

durchzuführen, wurde das Chlorid statt im Vakuum unter Normaldruck in einer inertnen Gasatmosphäre, und zwar in Kohlendioxyd, Stickstoff oder Argon, der Erhitzung unterworfen.

Die hierfür benutzte Apparatur ist in Abb. 1 abgebildet. Sie besteht aus einem Kolben K mit Schliffkappe, dem zylindrischen Gefäß G und zwei Gasfassen F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>.

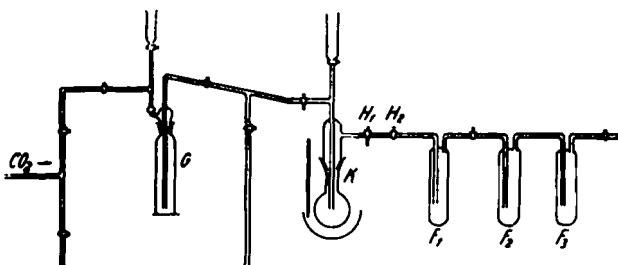


Abb. 1.

In das mit trockenem, luftfreiem CO<sub>2</sub> gefüllte Gefäß G wurde eine Ampulle mit etwa 1 cm<sup>3</sup>  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$  gebracht und dort aufgesprengt. Das Chlorid wurde in etwa 50 cm<sup>3</sup> scharf getrocknetem Benzol aufgelöst und die Lösung mit CO<sub>2</sub> von G nach K hinübergedrückt. Aus der benzolischen Lösung in K wurde unter gleichzeitigem Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe das Lösungsmittel abdestilliert, so daß das Chlorid nunmehr als zähes Öl den Boden des Kolbens gleichmäßig bedeckte. Unter Durchleiten eines schwachen CO<sub>2</sub>-Stromes wurde der Kolben etwa zur Hälfte in ein Metallbad eingetaucht und dieses auf 300° erhitzt. Bei 260° setzt Gasentwicklung ein, und die Zersetzung beginnt. Mit fortschreitender pyrogener Zersetzung sammeln sich in den mit flüssiger Luft gekühlten Fallen die abdestillierenden Anteile. Sie stellen nach dem Auftauen eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit dar. Der Boden des Kolbens bedeckt sich mit einer leicht schäumenden und Dämpfe entwickelnden, sich mehr und mehr verfestigenden Masse von orangefarbener, an Antimonsulfid erinnernder Farbe. Von dem Zeitpunkt an, wo der Bodenkörper zur Ruhe kommt, erhitzt man ihn noch weiter etwa 1 h und läßt ihn dann außerhalb des Bades erkalten. Hierbei geht seine Farbe in reines Gelb über.

Zur Analyse wird der Kolben K hinter den Hähnen H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub> abgeschnitten und an die Analysenapparatur angesetzt. Die Zersetzung erfolgt in der bei unserer Arbeitsweise üblichen bereits geschilderten Art durch Zufließenlassen von reiner 10%iger Kalilauge. Der sich entwickelnde Wasserstoff wird in ein Azotometer übergeführt und die Lösung in einem Meßkolben aufgefüllt. Aliquote Teile von ihr werden titrimetrisch auf Chlor und gravimetrisch auf SiO<sub>2</sub> untersucht. Das Verhältnis Si:Cl:H wurde zu 1:1:3 gefunden. Hieraus folgt für die Verbindung die Formel SiCl. Ein Chlorid dieser Formel ergibt bei der Hydrolyse nach der Gleichung  $2\text{SiCl} + 6\text{KOH} = 2\text{KCl} + 2\text{K}_2\text{SiO}_3 + 3\text{H}_2$  auf 1 Silicium drei Atome Wasserstoff. Jedes Chlorid dieser Formel, gleichgültig welcher Molekülgröße oder Struktur, ob offen oder ringförmig, muß auf 1 Si 3 H entwickeln. In dem Molekül selbst kann Wasserstoff nicht mehr gebunden sein, da dann das Verhältnis 1:3 überschritten werden müßte. So würde z. B.  $\text{Si}_4\text{Cl}_4\text{H}_2$  den Wert 1:3,5,  $\text{Si}_4\text{Cl}_4\text{H} = 1:3,25$  ergeben.

Nachdem die Zusammensetzung des festen Reaktionsproduktes im Kolben K durch eine hinreichende Zahl von Versuchen einwandfrei festgestellt worden war, wurde die Apparatur geändert, da es nun darauf ankam, den Reaktionsmechanismus durch Erfassung und Charakterisierung der flüchtigen Bestandteile aufzuklären.

An die Stelle des Kolbens K mit seinem Schliff, der stets gekühlt werden mußte, trat das in Abb. 2 mit R bezeichnete, auch zur Wägung geeignete Rohr, an das sich die Ente E und eine Anzahl von Fallen anschlossen. Wir verzichteten jetzt

auch auf die Auflösung des Ausgangsmaterials in Benzol, brachten vielmehr durch den Schliff S eine aufgesprengte Ampulle mit dem Ausgangsmaterial in das Gefäß R. Um bei der Reaktion auftretenden freien Wasserstoff nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, schloß sich an die Falle F<sub>1</sub> ein mit Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr V und ein Chlorcalciumröhren an. Die Apparatur besaß ferner nach

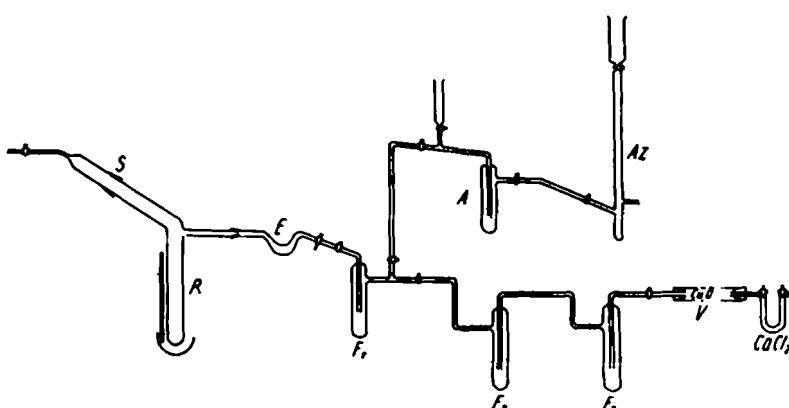


Abb. 2.

einer Abzweigung hinter F<sub>1</sub> eine Reihe von mit Tropftrichter versehenen Fallen (in der Zeichnung ist mit A nur eine wiedergegeben), die es ermöglichen, die flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte durch Fraktionierung zu sondern und anschließend durch Zersetzung mit Kalilauge zu analysieren, wobei der entweichende Wasserstoff in dem Azotometer AZ aufgefangen wurde.

Das Subchlorid stellt eine gelb gefärbte, blättrige Masse dar. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme ergab, daß es von amorpher Struktur ist. Erhitzt man das Chlorid unter Luftabschluß, so nimmt es eine orangefarbene Farbe an, die beim Erkalten wieder nach Gelb zurückgeht. Dieser Farbumschlag dürfte mit dem Radikalcharakter im Zusammenhang stehen und darauf hindeuten, daß durch die Erhitzung eine reversible Lockerung von Si-Si-Bindungen einsetzt. Die einfachste Annahme wäre:  $\text{Si}_2\text{Cl}_4 \rightleftharpoons 2\text{SiCl}$ .

Über die Molekülgroße des Chlorids kann zunächst noch keine Aussage gemacht werden, da eine Molekulargewichtsbestimmung infolge seiner Unlöslichkeit bei allen hierfür in Frage kommenden Lösungsmitteln ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Äther) nicht durchführbar ist. Daß es sich um ein polymeres Produkt handelt, dürfte sicher sein. Ob in ihm eine offene Kette vorliegt, oder ob seine Struktur ringförmig ist, bleibt zunächst dahingestellt.

Über die chemischen Eigenschaften des  $(\text{SiCl})_x$  ist folgendes zu sagen: Mit Wasser tritt unter Wasserstoffentwicklung sofort Zersetzung ein. In Alkalilauge erfolgt die Zersetzung in demselben Sinne, wobei die Wasserstoffentwicklung besonders lebhaft vorstatten geht und das gebildete Siliciumdioxyd sich als Alkalisilicat auflöst. Bei Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung erfolgt Ausscheidung von elementarem Silber. Gegen scharf getrockneten Sauerstoff ist das Chlorid bei Raumtemperatur verhältnismäßig beständig. Erwärmst man es in Sauerstoffatmosphäre, so tritt bei  $98^\circ$  eine lebhafte Entflammung ein, wobei ein festes weißes Reaktionsprodukt entsteht, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Daneben entsteht in kleinerer Menge ein dunkelbrauner Rückstand von elementarem Silicium. Gegen eine Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff ist das Chlorid ziemlich beständig. Selbst bei langerem Kochen mit einer solchen Bromlösung wird nur eine kleine Menge Brom aufgenommen. Dagegen reagiert die Substanz mit unverdünntem elementarem Brom schon bei Raumtemperatur lebhaft unter Feuererscheinung. Mit Chlorgas erfolgt eine Umsetzung

ohne Feuererscheinung. Die Substanz erwärmt sich allerdings stark. Es treten weiße Nebel auf, die sich als Tröpfchen an der Wandung niederschlagen. Sie wurden als Siliciumtetrachlorid identifiziert. Der Rückstand ist uneinheitlich. Er ist teils weiß, teils gelbbraun. Bei Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff läßt sich aus ihm noch eine erhebliche Menge  $\text{SiCl}_4$  herauslösen.

Erhitzt man das Subchlorid für sich in Kohlendioxydatmosphäre auf  $600^\circ$ , so zerstetzt es sich (etwa ab  $400^\circ$ ) unter Entwicklung von Dämpfen, die aus  $\text{SiCl}_4$  und vermutlich auch höheren Siliciumchloriden bestehen. Es hinterbleibt ein brauner Rückstand von elementarem Silicium. Danach tritt also bei der thermischen Zersetzung eine Disproportionierung ein, etwa nach folgendem Schema:



Durchfeuchtet man das Chlorid mit konz. Salpetersäure, so bildet sich ein Reaktionsprodukt, das nach dem Trocknen so instabil ist, daß es bei leichter Berührung oder beim Erwärmen auf etwa  $30^\circ$  explosionsartig mit heftigem Knall zerfällt.

Was den Chemismus der Reaktion betrifft, bei der aus dem  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_8$  das Subchlorid  $\text{SiCl}$  neben flüchtigen Siliciumverbindungen entsteht, so ist zunächst ganz allgemein zu sagen, daß er, wie zu erwarten, von sehr kompliziertem Verlauf ist. Einen endgültigen Abschluß haben unsere Untersuchungen hierüber noch nicht gefunden, jedoch läßt sich an Hand des bisher vorliegenden Materials bereits ein Bild gewinnen.

Zunächst wurde festgestellt, daß freies Chlor bei der Zersetzung niemals auftritt. Freier Wasserstoff wurde gelegentlich nachgewiesen. Er entstand allerdings als Spaltprodukt nur bei raschem Erhitzen des Ausgangsmaterials, blieb dagegen bei langsamer Temperatursteigerung aus. Sofern er überhaupt auftrat, betrug seine Menge im Durchschnitt etwa 13% des im  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_8$  vorliegenden Gesamtwaterstoffs. Seine Bestimmung erfolgt in der oben angedeuteten Weise als  $\text{H}_2\text{O}$  nach Verbrennung über Kupferoxyd, wobei als Transportgas Argon verwendet wurde.

Die fraktionierte Kondensation des Fallensinhalts lieferte eine erste, bei  $-78^\circ$  im Vakuum abdestillierende Fraktion, die aus Chlorwasserstoff bestand. Bei ihrer Zersetzung in der Falle A mit Kalilauge trat keine Wasserstoffentwicklung auf, Siliciumdioxyd war nicht nachzuweisen. Die zweite Fraktion ( $-36^\circ$ ) erwies sich als reines Trichlormonsilan  $\text{SiHCl}_3$ . Die Analyse ergab ein Verhältnis  $\text{Si:Cl:H}_a = 1,00:3,07:2,01$  (theoretischer Wert:  $1,00:3,00:2,00$ ). Unter  $\text{H}_a$  ist der mit Alkalilauge entwickelte Wasserstoff zu verstehen.

Die dritte Fraktion ( $-10^\circ$ ) ergab  $1,00:3,30:1,34$ . Hier liegt ein Gemisch vor. Auch in einem solchen Falle läßt sich die Zusammensetzung ermitteln. Zunächst ergibt sich aus der Temperatur, bei der die fraktionierte Kondensation erfolgt, ein Anhaltspunkt dafür, welche Verbindungen überhaupt für die einzelnen Anteile in Frage kommen können. Ferner aber liefert bei den Silicium-Halogeniden jede Verbindung ein für sie allein charakteristisches Verhältnis zwischen Silicium, Chlor und entwickeltem Wasserstoff. Man erhält also für jedes Individuum zwei charakteristische Werte, so z. B. für

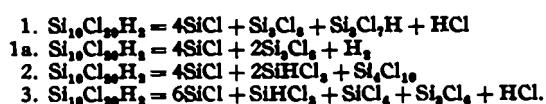
$\text{SiCl}_4$	das Verhältnis 1:4:0
$\text{SiHCl}_3$	das Verhältnis 1:3:2
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	das Verhältnis 1:2:4
$\text{Si}_2\text{Cl}_6$	das Verhältnis 1:3:1
$\text{Si}_3\text{Cl}_8$	das Verhältnis 1:2,66:1,33
$\text{Si}_3\text{Cl}_8\text{H}$	das Verhältnis 1:2,33:2,00

Nach unserer Berechnung liegt bei der dritten Fraktion mit den oben genannten Verhältniszahlen eine Mischung von 66%  $\text{SiHCl}_3$  und 33%  $\text{SiCl}_4$  vor. Von ihr ist theoretisch das Verhältnis 1,00:3,30:1,32 zu fordern.

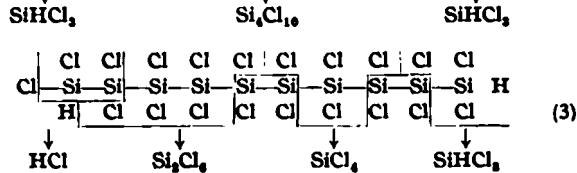
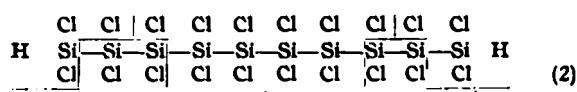
Die vierte Fraktion (+22°) ergab ein Verhältnis von Si:Cl:H = 1,00:3,02:1,40. (Bei Kontrollversuchen wurde dieses Verhältnis fast ohne Abweichung wiedergefunden.) Wir haben errechnet, daß in dieser Fraktion ein Gemisch von 50%  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , 25%  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  und 25%  $\text{Si}_4\text{Cl}_9\text{H}$  vorliegen könnte. Dieses Gemisch entspricht einem Verhältnis 1,00:2,70:1,40, ergibt also Übereinstimmung betreffs des Wertes Si:H. Der zu hohe Chlorwert dürfte auf bei-  
gemengten Chlorwasserstoff zurückzuführen sein. Es bleibt schließlich im Fraktionierkolben eine kleine Menge einer hochsiedenden Flüssigkeit zurück, die aus  $\text{Si}_4\text{Cl}_9$  besteht.

In den Fällen, wo die Vercrackung unter Entstehung von freiem Wasserstoff verlief, vereinfachte sich das Bild insofern ein wenig, als die vierte Fraktion dann einheitlich aus  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  bestand. Gefundenes Verhältnis  $\text{Si}:\text{Cl}:\text{H} = 1,00:2,62:1,30$  ( $1,00:2,69:1,36$ ), theoretisch  $1,00:2,66:1,33$ .

Auf Grund aller Beobachtungen und Analysendaten nehmen wir für den Reaktionsmechanismus folgende Gleichungen an:



Gleichung 1a gibt den eben genannten Sonderfall mit Entstehung von freiem Wasserstoff wieder. Normalerweise werden die Gleichungen 1, 2 und 3 gelten. Will man die hier aufgezeigten Reaktionsverläufe in Strukturformeln bildlich darstellen, so ergeben sich z. B. für die Gleichungen 2 und 3 die nachstehenden Formelbilder:



Ob der verschiedene Verlauf der Reaktion an ein und derselben Molekülart erfolgt oder dadurch bedingt ist, daß im Ausgangsmaterial ein Gemisch von Isomeren vorliegt, die bei der Zersetzung verschiedene Spaltstücke geben, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden.

Berücksichtigt man Entstehungsbedingungen und Zusammensetzung des Ausgangsstoffes, so dürfte der letztere Fall wohl der wahrscheinlichere sein.

Überblickt man das im vorstehenden geschilderte Gebiet der neuen Siliciumverbindungen, so ist zu erkennen, daß diese Stoffe zwar dank ihrer hohen Empfindlichkeit eine Arbeitsweise bedingen, die ihrem experimentellen Wesen nach anorganischer Art ist, daß aber viele Fragen, die mit ihrem Bau, ihren Eigenschaften und Reaktionen zusammenhängen, an die Probleme der Kohlenstoffchemie erinnern. Insofern ist durch diese Verbindungen ein neuartiges Grenzgebiet entstanden. Seine Bearbeitung ist reizvoll und läßt erwarten, daß es sowohl die anorganische als auch die organische Chemie interessierende Ergebnisse zeitigen wird. [A. 30.]

## **Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie\*)**

Von Dr. D. BEISCHER, Berlin-Dahlem, und F. KRAUSE, Babelsberg

Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der T. H. Berlin  
und dem K.-W.-I. für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Kinney, 22 April 1938

## Vorwort.

Das magnetische Elektronenmikroskop<sup>1)</sup> verwendet statt Licht als abbildende Strahlung durch Hochspannung (70—80 kV) beschleunigte Elektronen. Zur Konzentrierung werden stromdurchflossene Spulen genommen, die derart in Eisen gekapselt sind, daß das starke magnetische Feld nur zwischen zwei Polschuhen an einem unmagnetischen Spalt austritt. Durch diese Feldverkürzung ist es möglich, Brennweiten von 3—4 mm zu erreichen.

Der Wert des elektronenmikroskopischen Bildes liegt einerseits darin, daß Form und Größe aller Gebilde bis zu kleinsten Dimensionen aus dem Elektronenbild ersichtlich sind, andererseits aber die Beugung der Elektronenstrahlen im Objekt ganz anderen Voraussetzungen unterworfen ist, als die Beugung von Licht in dem gleichen Medium. Dies ist für eine umfassende Betrachtung von großem Wert.

Das von *Knoll* und *Ruska*<sup>3)</sup> entwickelte und vom Verfasser<sup>3)</sup> verbesserte Elektronenmikroskop besitzt zwei magnetische Spulen, die dem Objektiv und dem Okular des Lichtmikroskopes entsprechend in zweistufiger Anordnung Vergrößerungen bis zu 4000fach bei 75000 V verwirklichen (Abb. 1). Die Abstände Objekt—Objektiv—Okular—Endbildschirm sind feststehend. Allein durch Änderung des Spulenstromes der Linsen werden die Scharf-

einstellung und die verschiedenen Vergrößerungen vorgenommen. Die Brennweite der Spule ist gegeben durch die Beziehung

$$f = 48400 \cdot \frac{U}{i^2} \cdot \frac{d}{w^2} \cdot f_s^2 \text{ cm}$$

wobei  $U$  die Spannung,  $i$  den Spulenstrom,  $w$  die Windungszahl und  $f_s$  einen Spulenfaktor darstellt, der die Kapselung der Spule berücksichtigt, deren lichter Spulendurchmesser  $d$  ist. Nach Abbe müßte man bei der vorhandenen Apertur von 0,02 noch Gebilde wahrnehmen, die  $2,2 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Das würde die Sichtbarmachung von Atomabständen bedeuten.

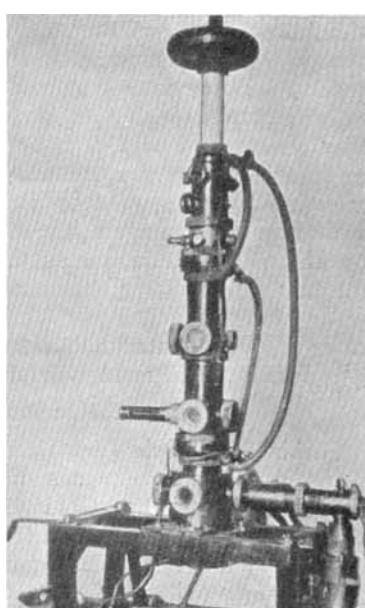


Abb. 1. Das magnetische Elektronenmikroskop nach Ruska.

Die Verbesserungsarbeiten führten dazu, nunmehr an kolloiden Eisenfäden, die vor dem röntgenographisch<sup>4)</sup> untersucht waren, ein Auflösungsvermögen von 50—100 Å unter Beweis zu stellen<sup>5)</sup>. Damit ist das Leistungsvermögen

<sup>\*)</sup> Inhaltlich identisch mit einem Vortrag von D. Beischer auf dem X. Internationalen Chemiekongreß, Rom.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch *F. Krause*, diese Ztschr. **50**, 392 [1937].

<sup>2)</sup> M. Knoll u. E. Ruska, Z. Physik 78, 319 [1932]; E. Ruska, ebenda 87, 580 [1934].

<sup>3)</sup> F. Krause, in H. Busch u. E. Brüche: Beiträge zur Elektronenoptik, Leipzig 1937, S. 55.

<sup>4)</sup> D. Beischer u. A. Winkel, Naturwiss. 25, 420 [1937].

<sup>5)</sup> F. Krause sowie Beischer u. Krause, ebenda 25, 817, 825 [1937].