

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 4 · Seite 117–140 · 21. Februar 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Die Chemie des Siliciums

Von Prof. Dr. R. SCHWARZ, Aachen\*)

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Seit etwa 1946 ist die Silicium-Chemie in eine neue Entwicklungsepoche eingetreten. Die oft unerwarteten Ergebnisse vielfältiger Untersuchungen haben nicht nur unsere Kenntnisse über die Chemie des Siliciums erweitert, sondern auch zu zahlreichen technisch bedeutsamen Ergebnissen geführt, von denen nur die Silikone, die Kieselsäureester und die Halbleitereigenschaft des Siliciums selbst erwähnt seien. Es wird daher eine Übersicht neuerer Forschungsergebnisse über das elementare Silicium, die Siliciumoxyde, -chalkogenide, -halogenide, Kieselsäuren, Siloxane und Silane sowie deren Derivate gegeben.

Eine historische Betrachtung läßt erkennen, daß sich die Entwicklung der Silicium-Chemie in etwa fünf Perioden vollzogen hat. Die erste Periode ist die Entdeckung des Elementes durch *Berzelius* im Jahre 1827 und die sich anschließende grundlegende Bearbeitung der hauptsächlichlichen Verbindungen durch den Entdecker und seine Zeitgenossen, insbesondere *Gay Lussac* und *Thénard*. Dieser Abschnitt hat uns die Kenntnisse von der Existenz und den Eigenschaften der einfachen Verbindungen vermittelt.

Eine zweite Periode ist gekennzeichnet durch die Arbeiten französischer und deutscher Chemiker und umfaßt etwa die Zeitspanne von 1850 bis 1900. Hier beschäftigten sich mit dem Silicium *Deville*, *Maignac*, *Buff* und *Wöhler*, *H. Rose*, *Friedel* und *Ladenburg*, *Troost* und *Hautefeuille*, *Moissan*, *Gattermann*, *Besson*, *Schützenberger*, *Blix* und *Vigouroux*. In dieser Periode vermehrt sich die Kenntnis über die Siliciumhalogenide, Hydride, Oxydhydride und Nitride.

Eine dritte Periode umfaßt den Zeitraum von 1916 bis 1926 und ist gekennzeichnet durch die Arbeiten von *Alfred Stock* über die Silane und deren Derivate. Die ungewöhnlich hohe Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Sauerstoff, Feuchtigkeit und Fett bedingte eine neuartige Methodik, die *Stock* mit seinen Hochvakuumapparaturen in Verknüpfung mit einer großen Zahl von Hilfsinstrumenten in meisterhafter Weise entwickelte. Diese für die Silicium- und Borwasserstoffe geschaffene Laboratoriumstechnik ist seitdem Allgemeingut der anorganischen Experimentalchemie geworden.

Die vierte Periode wird durch die Arbeiten in der Zeit zwischen den beiden Weltkriegen gebildet und weist sehr wenige Forscher auf, von denen ich nur *H. Kautsky* mit seinen interessanten Siloxen-Arbeiten erwähne. In diese Zeit fällt auch eine Anzahl eigener Arbeiten. Einen bedeutenden Aufschwung nimmt aber in der Zeit zwischen 1910 und 1930 die Silicat-Chemie, gefördert vor allem durch die Arbeit des Geophysical Laboratory des Carnegie-Instituts in Washington und des K.-W.-Instituts für Silicat-Chemie in Berlin-Dahlem.

\*) Vorgetragen auf dem Kongreß der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie in Münster (2.–6. Sept. 1954). Der Wortlaut sämtlicher Vorträge der IUPAC erscheint als Sammelband beim Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., im Umfange von etwa 300 Seiten zum Preis von etwa DM 24.—. Ein Verzeichnis der Vorträge ist auf der Anzeigen-Seite 55 des vorliegenden Heftes abgedruckt. Bestellungen auf den Sammelband nimmt der Verlag schon jetzt entgegen.

Unzweifelhaft befinden wir uns jetzt in einer fünften Periode, denn seit dem Ende des zweiten Weltkrieges, also etwa 1946, ist eine außerordentlich starke Belegung auf dem Gebiete der Silicium-Chemie zu verzeichnen. Zahlreiche Forscher verschiedener Nationalität zeigen mit sehr interessanten Arbeitsergebnissen, daß die Chemie des Siliciums keineswegs ein abgeschlossenes Gebiet ist, vielmehr noch zahlreiche interessante Einzelheiten liefert. In diese letzte Periode fällt auch eine Neubearbeitung der siliciumorganischen Verbindungen, deren technisch und wissenschaftlich interessanteste Vertreter die Silikone und die Kieselsäureester sind.

Die kurze Übersicht über den heutigen Stand der Silicium-Forschung sei beschränkt auf:

- 1.) das elementare Silicium,
- 2.) das Siliciummonoxyd,
- 3.) das Siliciumdioxid und die Siliciumchalkogenide,
- 4.) die Kieselsäuren,
- 5.) die Siliciumhalogenide,
- 6.) die Siloxane und Halogensiloxane,
- 7.) Silane und Alkylsilane,
- 8.) die Alkoxysilane oder Ester.

### 1. Elementares Silicium

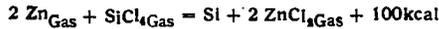
Untersuchungen der letzten Jahre, die auf die Darstellung sehr reinen Siliciums hinzielten, wurden durch die Eigenschaft des Elementes, ein Halbleiter zu sein und als Transistor wirken zu können, ausgelöst. Ein ungestörter Silicium-Kristall sollte mit seinem Diamantgitter und den festgebundenen Elektronen ein Isolator sein. Einen derartig reinen Stoff hat aber wohl noch niemand in Händen gehabt. Auch das reinste Silicium hat noch ein halbmimetallisches Aussehen und verdankt sein Leitvermögen Verunreinigungen schon in Konzentrationen von  $10^{-8}$  und weniger, mithin Spuren, die chemisch nicht mehr, wohl aber physikalisch durch Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes nachweisbar sind.

Auf Grund der Arbeiten von *Lyon*, *Olson* und *Lewis*<sup>1)</sup>, die von *v. Wartenberg*<sup>2)</sup> vollauf bestätigt werden konnten,

<sup>1)</sup> *D. W. Lyon*, *C. M. Olson* u. *E. D. Lewis*, *Trans. electrochem. Soc.* 96, 359 [1949].

<sup>2)</sup> *H. von Wartenberg*, *Z. anorg. allg. Chem.* 265, 186 [1951].

dürfte die geeignete Methode für die Herstellung sehr reinen Siliciums die Reaktion zwischen Silicium-tetrachlorid und Zink-Dampf sein, die nach



verläuft. Von Wartenberg hat den in den Du-Pont de Nemours-Werken im technischen Maßstab ausgeführten Prozeß im Laboratorium in einem Quarzglasrohr bei 950 °C reproduziert und lange dünne Nadeln von spektralreinem Silicium erhalten. Während das idealreine Silicium einen spezifischen Widerstand von  $10^6 \Omega \text{cm}$  haben müßte, weist das reinste Silicium nach Lyon  $10^4 \Omega \text{cm}$  auf, das technische Dupont-Silicium  $10^3 \Omega \text{cm}$ , das von v. Wartenberg durch Kristallisation aus metallischem Aluminium oder Silber erhaltene  $2 \cdot 10^3 \Omega \text{cm}$ . Wenn das reinste Silicium metallfrei ist, so enthält es doch stets Sauerstoff als Verunreinigung, da Silicium mit dem Quarzglas beim Schmelzen im Vakuum unter SiO-Bildung reagiert, welches letzteres dann bei tieferen Temperaturen in SiO<sub>2</sub> und Silicium zerfällt. So kommt in irgendeiner Form Sauerstoff in das Silicium hinein und macht es zum N-Leiter.

Ein Reinigungseffekt, verbunden mit der Gewinnung größerer Silicium-Einkristalle, wird durch Züchtung aus der Schmelze, insbes. durch das Zonenschmelzverfahren erreicht.

Über eine neue Silicium-Modifikation, die durch eine zweidimensionale Anordnung der Silicium-Atome gekennzeichnet ist, berichten Kautsky und Haase<sup>3)</sup>. Bei einer Umsetzung von CaSi<sub>2</sub> mit einer etwa 10proz. Lösung von SbCl<sub>3</sub> in o-Dichlorbenzol bei 140° entsteht neben Calciumchlorid und Antimon diese eigenartige neue Modifikation aus Si<sub>6</sub>-Ringen. Sie ist so reaktionsfähig, daß sie rasch und quantitativ kaltes Wasser unter Kieselsäurebildung zersetzt.

Eine vielversprechende neuartige Verwendung des elementaren Siliciums wurde kürzlich von Pearson, Chapin und Fuller<sup>4)</sup> aus dem Laboratorium der Bell-Telefon-Gesellschaft in USA bekanntgegeben. Die Erfindung führt den Namen „Sonnenbatterie“ und gestattet die unmittelbare Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie.

Der Apparat besteht aus sehr dünnen Silicium-Streifen höchster Reinheit, auf die durch Hochtemperaturbedampfung eine Borschicht von 0,004 μ Dicke aufgebracht wird. Auf der Oberfläche des Siliciums entstehen so Halbleiterelemente, in denen das Sonnenlicht Elektronenwanderungen auslöst und elektrischen Strom erzeugt. Die Spannung eines einzelnen Streifens liegt bei 0,5 Volt. Die Stromausbeute beträgt 24 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 500 W/m<sup>2</sup>. Die Lebensdauer einer solchen Sonnenbatterie ist theoretisch und praktisch unbegrenzt.

## 2. Siliciummonoxyd

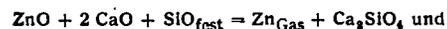
Durch eine Mitteilung von Potter<sup>5)</sup> ist bereits seit fast 50 Jahren bekannt, daß SiO<sub>2</sub> sich mit Wasserstoff oder Kohlenstoff zu einem niederen Oxyd reduzieren läßt. 20 Jahre später zeigte Bonhoeffer<sup>6)</sup>, daß im Gasraum dabei ein dem SiO zuzuschreibendes einfaches Bandenspektrum auftritt. Durch Anwendung von Si als Reduktionsmittel erhielten 1938 Biltz und Ehrlich<sup>7)</sup> und zwei Jahre später Zintl und Mitarbeiter<sup>8)</sup> ein braunschwarzes festes Kondensat, dessen Zusammensetzung der Formel SiO entspricht. Es ist zur Reduktion von Metalloxyden geeignet und wirkt auch auf Wasserdampf ab 500° merklich unter Wasserstoff-

bildung ein. Die Klärung der Frage, ob das SiO als Verbindung nur im Gaszustand existiert oder ob es auch im festen Zustande als eine einheitliche Verbindung anzusprechen sei, wurde durch Elektronenbeugungsversuche von König<sup>9)</sup> und röntgenographische Untersuchungen von Grube und Speidel<sup>10)</sup> erbracht. Danach scheint sich das im Gas stabile SiO in der Tat als Verbindung und nicht als ein Gemisch von Si und SiO<sub>2</sub> zu kondensieren, es zerfällt allerdings oberhalb 1000 °C in Si und SiO<sub>2</sub>. Hoch und Johnston<sup>11)</sup> untersuchten ein Gemenge von Silicium und Siliciumdioxid in einer Hochtemperaturkammer röntgenographisch und beobachteten bei 1300 °C ein neues kubisches Gitter, das dem festen SiO zugeschrieben wird. Die Bildungswärme des festen SiO bestimmte v. Wartenberg<sup>12)</sup> zu  $103 \pm 3 \text{ kcal}$ , indem er SiO und ebenso Silicium mit AgClO<sub>4</sub> und Flußsäure zu H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Silber und Chlorsäure umsetzte und die Reaktion kalorimetrisch verfolgte.

Über die thermochemischen Eigenschaften des gasförmigen SiO unterrichtet eine Arbeit von Schäfer und Hörnel<sup>13)</sup>, die das Gleichgewicht  $\text{Si} + \text{SiO}_{2\text{fest}} = 2 \text{SiO}_{\text{Gas}}$  mit der Effusionsmethode maßen und die Bildungswärme und die Normalentropie des gasförmigen SiO errechneten. Bei 1398 °C ergab sich für die Bildungswärme 26,0 kcal, für die Normalentropie 60,4 cl. Schon vorher hatten Grube und Speidel<sup>14)</sup> nach der Mitführungsmethode am Gleichgewicht  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2 = \text{SiO}_{\text{Gas}} + \text{H}_2\text{O}$  den Wert 30,1 kcal bei 298 °C bestimmt.

Bemerkenswert ist, daß das Siliciummonoxyd in neuerer Zeit einige interessante Verwendungsmöglichkeiten gefunden hat und auch als der Urheber störender Begleiterscheinungen beim Umgang mit Siliciumdioxid und Silicaten erkannt wurde.

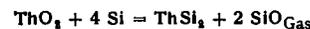
Als erster hat Zintl das SiO als Reduktionsmittel bei der Darstellung von Zink und Magnesium vorgeschlagen, wobei folgende Umsetzungen ablaufen:



So läßt sich aus gebranntem Dolomit, gebranntem Kalk und SiO im Vakuum bei 1350 °C 99proz. Magnesium- oder entsprechend Aluminium-Metall abdestillieren.

Verwendet man Silicium als Reduktionsmittel, so tritt bei einigen Prozessen das SiO als Reaktionsprodukt auf, so bei der Reduktion von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die bei 1800° im Vakuum zu 99proz. Metall unter gleichzeitiger SiO-Bildung reduziert werden.

Auch ein Silicat wie der Kaolin kann durch Verflüchtigung des gesamten Siliciums in Form von SiO bei 1450 °C im Vakuum glatt entkieselt werden. Eine Silicierung ist nach Brauer und Haag<sup>15)</sup> unter gleichzeitiger SiO-Bildung möglich, wenn man z. B. Thoriumoxyd mit Silicium umsetzt:



Was die durch das SiO verursachten Schädigungen angeht, so erkannten Grube und Speidel, daß Wasserstoff oberhalb 1200 °C silicatische keramische Massen und auch Quarzglas unter Bildung von SiO angreift. Bei Verwendung dieser Stoffe für die Herstellung von Schutzrohren für Thermolemente gibt dann das SiO Anlaß zur Bildung

<sup>3)</sup> H. Kautsky u. L. Haase, Z. Naturforsch. 86, 45 [1953]; Chem. Ber. 86, 1226 [1953].

<sup>4)</sup> G. L. Pearson, D. M. Chapin u. C. S. Fuller, nach Chemiker-Ztg. 78, 430 [1954].

<sup>5)</sup> H. N. Potter, Trans. electrochem. Soc. 12, 191, 215, 227 [1907].

<sup>6)</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem., Abt. A. 131, 363 [1928].

<sup>7)</sup> W. Biltz u. P. Ehrlich, Naturwiss. 26, 188 [1938].

<sup>8)</sup> E. Zintl u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 245, 1 [1940].

<sup>9)</sup> H. König, Naturwiss. 35, 136 [1948]; Optik 3, 419, 428 [1948].

<sup>10)</sup> G. Grube u. H. Speidel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 339 [1949].

<sup>11)</sup> M. Hoch u. H. L. Johnston, J. Amer. chem. Soc. 75, 5224 [1953].

<sup>12)</sup> H. von Wartenberg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 343 [1949].

<sup>13)</sup> H. Schäfer u. R. Hörnel, Z. anorg. allg. Chem. 263, 261 [1950].

<sup>14)</sup> G. Grube u. H. Speidel, J. electrochem. Soc. 53, 341 [1949].

<sup>15)</sup> G. Brauer u. H. Haag, Z. anorg. allg. Chem. 267, 198 [1952].

von Platinsilicid und bewirkt eine Schädigung der Thermo-  
elemente. Auf der gleichen Reaktion beruht auch das Auf-  
treten einer dem  $\text{SiO}_2$  zuzuschreibenden Bande im Quarz-  
glas, sofern dieses in reduzierender Flamme erschmolzen  
ist, wie dies v. *Wartenberg* feststellte.

Von hoher praktischer Bedeutung ist in neuerer Zeit die  
Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -Trägerfolien bei Aufnahmen im  
Elektronenmikroskop geworden. Auch zur Bedampfung  
übermikroskopischer Präparate findet  $\text{SiO}_2$  Verwendung.  
Ferner hat sich das Belegen von Aluminiumspiegeln mit  
 $\text{SiO}_2$  im Hochvakuum als wertvoll erwiesen, da der  $\text{SiO}_2$ -  
Film oberflächlich zu  $\text{SiO}_2$  oxydiert und eine harte schüt-  
zende Deckschicht liefert.

### 3. Siliciumdioxid und die Siliciumchalkogenide

Zu den zahlreichen Modifikationen des Siliciumdioxids  
gesellt sich nach interessanten Forschungsergebnissen von  
*Nemetschek* und *Hofmann*<sup>16)</sup> sowie der Brüder *Alarich* und  
*Armin Weiss*<sup>17)</sup> eine neue Modifikation mit Faser-  
struktur. Sie ist isotyp mit  $\text{SiS}_2$ , das nach länger zurück-  
liegenden Untersuchungen von *Zintl* und *Loosen*<sup>18)</sup> als  
eine Kettenmolekel erkannt wurde. Die neue Modifika-  
tion entsteht bei der Kondensation von  $\text{SiO}_{\text{Gas}}$  in Gegen-  
wart von wenig Sauerstoff zwischen 1200 bis 1400 °C. Auch  
im Staub aus den Abgasen eines geschlossenen brennenden Ferro-  
silicium-Ofens wurde das faserförmige Siliciumdioxid gefunden. Es  
kristallisiert orthorhombisch wie  $\text{SiS}_2$  und  $\text{SiSe}_2$  und geht mit Wasser-  
dampfspuren in amorphe Kiesel-  
säure über. Mit Wasser bildet sich  
Metakieselsäure  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ , die durch  
Titration mit Lauge und in Form  
ihres orangegelben Silbersalzes iden-  
tifiziert wurde. Die Dichte der  
neuen Modifikation beträgt 1,96  
bis 1,98, der Schmelzpunkt liegt  
bei etwa 1420 °C. Beim längeren  
Erhitzen auf 1390 °C bildet sich  
Cristobalit, während zwischen 200 °C  
und 800 °C im Laufe mehrerer Tage  
Tridymit entsteht.

Erneut eingehend bearbeitet ha-  
ben das Siliciumdiselenid A. und  
A. *Weiss*<sup>19)</sup>. Das von *Sabatier* 1891  
entdeckte Selenid wurde jetzt in sehr reinem Zustande  
durch wochenlange Einwirkung von Selen auf Silicium im  
evakuierten Einschmelzrohr in Form von durchsichtigen  
farblosen faserigen Kristallen von etwa 2 cm Länge erhal-  
ten. Es ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die  
röntgenographische Untersuchung ergab, daß das Selenid  
wie das Disulfid eindimensional unendliche Kettenmolekeln  
bildet.

Von den gleichen Autoren wurde das Silicium-tellurid  
 $\text{SiTe}_2$  auf gleiche Art bei einer Temperatur von 1050 °C  
aus den Komponenten erhalten. Die Verbindung bildet  
rote Plättchen, die sich an der Luft leicht unter Bildung  
von  $\text{SiO}_2$  und Tellurwasserstoff zersetzen.  $\text{SiTe}_2$  kristalli-  
siert im Cadmiumjodid-Typ. Es wurden aber auch ge-  
legentlich grauweiße Fasern erhalten, die wahrscheinlich  
mit dem faserigen  $\text{SiSe}_2$  isotyp sind.

<sup>16)</sup> Th. *Nemetschek* u. U. *Hofmann*, Z. Naturforsch. 86, 410 [1953].  
<sup>17)</sup> A. *Weiss* u. A. *Weiss*, Z. anorg. allg. Chem. 276, 98 [1954].  
<sup>18)</sup> E. *Zintl* u. K. *Loosen*, Z. physik. Chem. Abt. A. 174, 301 [1935].  
<sup>19)</sup> A. *Weiss* u. A. *Weiss*, Z. anorg. allg. Chem. 273, 124 [1953].

### 4. Kieselsäuren

Obwohl bereits vor 30 Jahren durch die Arbeiten von  
*Schwarz* und Mitarbeitern der Beweis erbracht wurde, daß  
echte Kieselsäuren existieren, wurde dies doch immer wie-  
der angezweifelt. Der Grund hierfür liegt darin, daß in  
einem Kieselsäuregel die kapillarchemischen Erscheinun-  
gen so dominieren, daß bei der Entwässerung nicht wie  
bei einem Salzhydrat eindeutige Abbaukurven erhalten  
werden können. Es ist aber zweifellos nicht richtig, der-  
artige Substanzen nur vom kolloidchemischen Gesichts-  
punkte aus zu betrachten. Erneutes experimentelles Ma-  
terial, das für die Existenz von Kieselsäuren spricht, wurde  
kürzlich durch eine Untersuchung an dem Hydrolysepro-  
dukt des Silicium-disulfides von *Schwarz*<sup>20)</sup> beigebracht.  
Dieses kristalline wohldefinierte, gegen Wasser sehr emp-  
findliche Ausgangsmaterial, bei dessen Hydrolyse gasfö-  
rmiger und daher nichtstörender Schwefelwasserstoff ent-  
steht, erschien zur Untersuchung einer aus ihm entstehen-  
den Kieselsäure besonders geeignet.

Bei der Hydrolyse mit Wasserdampf entsteht kein Gel.  
Die Reaktion vollzieht sich topochemisch. Die 30 °C-Is-  
othermen eines Präparates, das bei 0 °C aus  $\text{SiS}_2$  durch  
Hydrolyse mit feuchter Luft hergestellt ist, verliefen im  
Bereich von 27,3 und 23% Wasser nahezu waagrecht,  
zeigen mithin die Existenz eines definierten Bodenkörpers

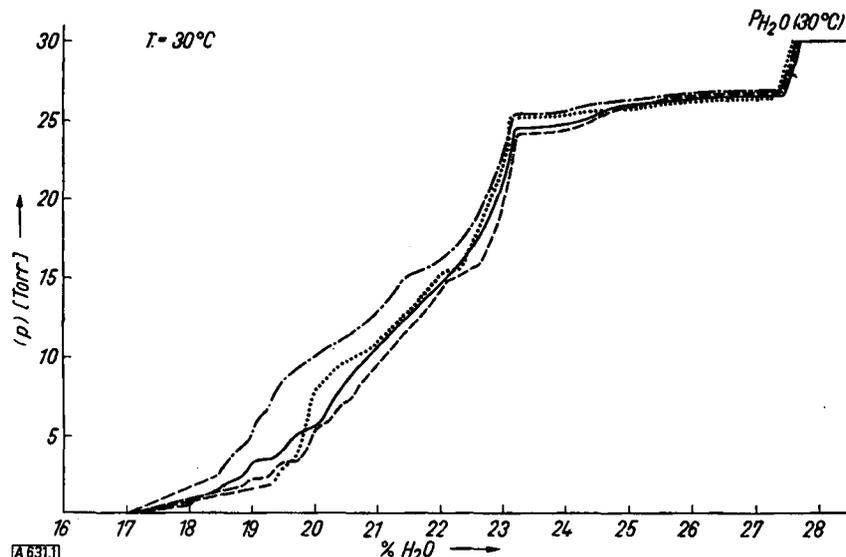
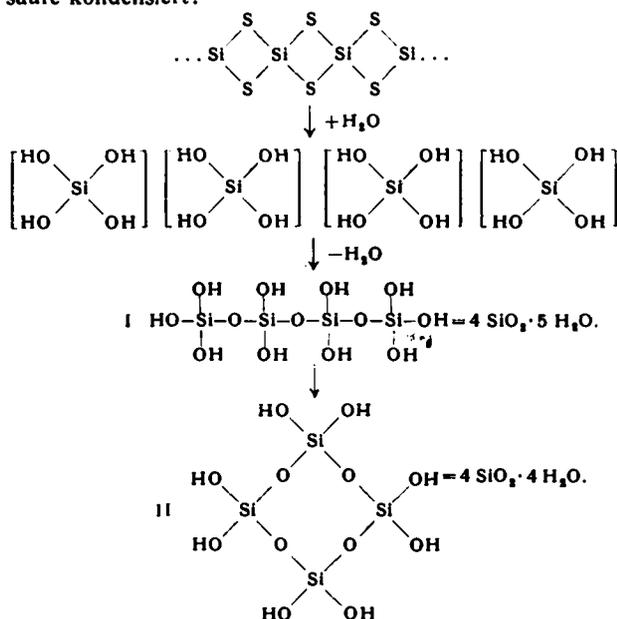


Bild 1. Isothermer Abbau der aus  $\text{SiS}_2$  entstandenen Kieselsäure

an, der beim Knickpunkt der Zusammensetzung der Meta-  
kieselsäure entspricht (Bild 1). Während A. und A.  
*Weiss*<sup>17)</sup> annehmen, daß aus dem endlosen  $\text{SiS}_2$  bei der  
Hydrolyse eine kettenförmige endlose Metakieselsäure  
 $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$  entsteht, neige ich zu der Auffassung, daß die  
Metakieselsäure nicht hochpolymer ist, sondern aus einem  
ziemlich niedermolekularen heterocyclischen Achtring be-  
steht, also die Zusammensetzung  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$  hat. Es ent-  
steht nämlich bei der Alkoholyse des  $\text{SiS}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  der  
Orthoester  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , und dies ist nur so zu erklären, daß  
primär das niedrigste Bruchstück der Kette vorliegt. Fer-  
ner läßt sich aus den Isothermen die Existenz eines Hydrates  
der Formel  $4 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , also einer Orthotetrakiesel-  
säure, ablesen, die dann durch intramolekulare Wasser-  
abgabe unter Ringschlußbildung die Metakieselsäure er-  
gibt. Diese Orthotetrakieselsäure erklärt sich am zwang-  
losesten mit der Annahme, daß aus Siliciumdisulfid beim  
Zusammenbruch des Gitters eine Aufspaltung bis zur

<sup>20)</sup> R. *Schwarz*, ebenda 276, 33 [1954].

Orthosäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  erfolgt, die sich dann sofort zur Tetrasäure kondensiert:



Für die Ringstruktur spricht, abgesehen vom ringförmigen Bau zahlreicher Silicate, auch die Konstitution einiger Polyester, bei denen man mit Hilfe einer Molekulargewichtsbestimmung die Ringstruktur eindeutig beweisen kann.

Auf die weiteren Methoden zur Definierung der Metakieselsäure und der aus ihr entstehenden höher kondensierten Polysäuren mit Hilfe der Diazomethan-Methode und des Eluanverfahrens mittels Dioxan soll hier nicht eingegangen werden.

Hydrolysiert man ein Siliciumhalogenid, ein Orthoester oder das Siliciumdisulfid, so bildet sich primär, der K.Z. 4 des Siliciums entsprechend, stets das monomere  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , das je nach dem obwaltenden  $\text{pH}$  mehr oder weniger schnell zu Polysäuren kondensiert. Eine erhebliche Verzögerung erleidet der Kondensationsvorgang nach Erreichen der hexameren Stufe, was man einleuchtend mit erfolgtem Ringschluß erklären kann. Beweisbare Parallelen dazu sind die ringförmig gebauten Ester mit 8 oder 12 heterocyclischen Gliedern. Mit dem Ringschluß wird der

Metasäure-Typ erreicht  $\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]$ . Die präparative Trock-

nung von Gelen, die aus  $\text{SiX}_4$  durch Hydrolyse bei 0 °C entstanden sind, führt zu Produkten, die dieses Hydrat  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>21)</sup> enthalten. Die pro Silicium-Atom noch vorhandenen zwei freien OH-Gruppen (Beweis hierfür ist die Diazomethan-Reaktion und die Treppenstufe beim isothermen Abbau) bewirken weitere Kondensation. Je nach der Vorgeschichte enthält also ein Kieselgel mehr oder weniger hochkondensierte Polysäuren, zweifellos polymerhomologe Gemische, die sich einer genaueren Kennzeichnung durch Isothermen oder Eluierung entziehen. Erst der sogenannten Disäure  $(2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$  kommt eine gewisse Stabilität zu. Man findet sie unter anderen bei der Entwässerung von Gelen, die aus Alkalisilicat-Lösungen durch Säurezusatz entstanden sind<sup>22)</sup>. Beim Erhitzen wird das Präparat immer ärmer an Hydroxyl-Gruppen, strebt dem System der  $\text{SiO}_2$ -Tetraeder zu und erreicht schließlich die Cristobalit-Struktur bei etwa 1100 °C. Solange ein Polysäuresystem mit seinen Vernetzungen vorliegt, muß

<sup>21)</sup> R. Schwarz, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 33 [1929].  
<sup>22)</sup> R. Schwarz, ebenda 60, 2267 [1927].

notwendigerweise eine große innere Oberfläche vorhanden sein. Daher ist es schwammig und nimmt große Mengen „Imbibitionswasser“ auf. Der Austritt dieses Wassers aus dem Gel unterliegt jenen bekannten Gesetzen, die *van Bemmelen* und *Zsigmondy* studiert und eingehend beschrieben haben. Ihre Erkenntnisse werden durch die Betrachtungsweise über den chemischen Charakter der das Gelsystem bildenden Verbindungen nicht berührt. Chemische und kolloidchemische Betrachtungsweise ergänzen sich ohne Störung gegenseitig.

## 5. Die Siliciumhalogenide

Während die ersten Glieder der vom Siliciumtetrachlorid sich ableitenden Homologenreihe  $\text{Si}_n\text{Cl}_{4n+2}$  schon sehr lange bekannt sind und leicht durch Überleiten von Siliciumtetrachlorid über Ferrosilicium oder auch elementares Silicium gewonnen werden können, gelingt die Darstellung höherer Glieder durch eine thermische Behandlung des Tetrachlorid-Dampfes in einem Abschreckrohr (Bild 2). Das Kondensat ist sehr zähflüssig und läßt sich durch fraktionierte Destillation zerlegen, wobei sich als

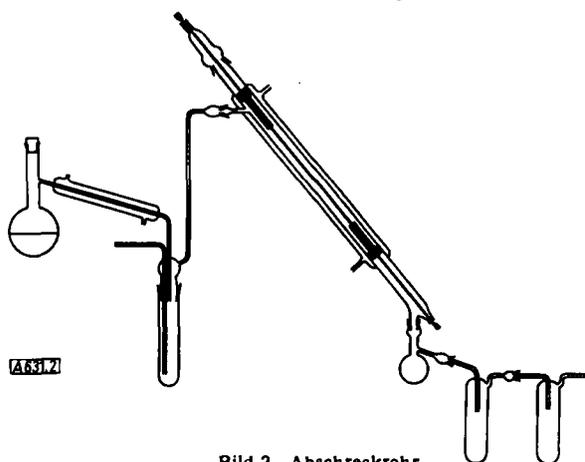


Bild 2. Abschreckrohr

höchstes Glied das  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  bzw. beim Arbeiten in Wasserstoff-Atmosphäre das  $\text{SiCl}_{20}\text{H}_2$  isolieren läßt. Daneben entsteht als ein zäher harzartiger Belag an der kalten Wand des Abschreckrohres ein noch höhermolekulares Siliciumchlorid, das mit Hilfe von Äther herausgelöst werden kann. Die Analyse ergibt einen Wert, der auf das Chlorid  $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{33}$  paßt. Es handelt sich mithin um eine anorganische Riesemolekel mit dem bemerkenswert hohen Molekulargewicht von 2546.

Bei der thermischen Zersetzung der zehngliedrigen Chloride entsteht nach einer Arbeit von *Schwarz* und *Gregor*<sup>23)</sup> ein niedriges Siliciumhalogenid der Formel  $(\text{SiCl})_x$ . Dieses hochpolymere gelbe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Monochlorid entsteht auf einem komplizierten Wege über Zwischenglieder, die *Schwarz* und *Köster*<sup>24)</sup> erfassen konnten (Bild 3).

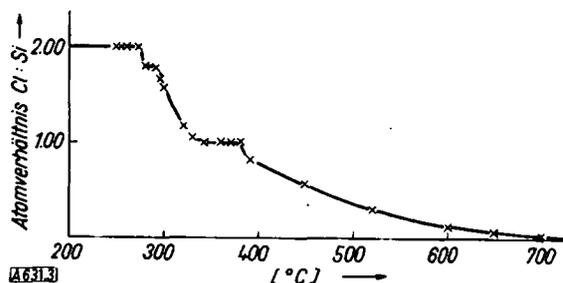
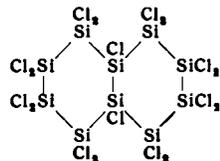


Bild 3. x/T-Diagramm für den Abbau von  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}\text{H}_2$

<sup>23)</sup> R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 1 [1939].  
<sup>24)</sup> R. Schwarz u. A. Köster, ebenda 270, 2 [1952].

Vom  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$  ausgehend, beobachtet man zwischen 260° und 280 °C eine Zersetzung unter Aufschäumen und Entweichen von Dämpfen. Die Viscosität des Rückstandes nimmt mit steigender Temperatur zu, es entsteht ein Produkt, das bei Raumtemperatur vaselineartig und noch Benzol-löslich ist. Bei 320 °C bildet sich als orangeroter in der Kälte gelber Schaum das jetzt nicht mehr lösliche Monochlorid. Die erste Stufe hat die Zusammensetzung  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$  und entwickelt auch eine dieser Formel entsprechende Wasserstoff-Menge mit Alkalilauge. Das im Benzol bestimmte Molekulargewicht entspricht mit 947 dem von der Formel  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$  geforderten Molekulargewicht 935. Die nach der Umsetzungs-gleichung  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_{10}\text{Cl}_{18} + 2 \text{HCl}$  zu erwartende Chlorwasserstoff-Menge konnte erfaßt werden. Für das  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$  wird eine dem Dekalin entsprechende Struktur angenommen und ihm das Formelbild

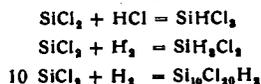


gegeben. Man könnte es in Analogie zur Kohlenstoffchemie als Persilicodkalin bezeichnen. Bei weiterer Temperaturerhöhung über 280 °C findet, wie aus den steigenden Molekulargewichten hervorgeht, eine pyrogene Kondensation statt, wobei kondensierte Ringsysteme entstehen, die schließlich in der unendlich großen Molekel des  $(\text{SiCl})_\infty$  ihr Ende finden.

Erhitzt man weiter, so wird unter Bildung von roten Zwischenstufen bei 700 °C schließlich Chlor-freies Silicium erhalten. Dieses ist zwar metallisch glänzend, dunkelgrau, aber amorph. Erst nach viertägigem Tempern bei 800 °C beginnen die Siliciumatome sich zu ordnen, und es treten die Interferenzen des normalen Siliciums mit Tetraederstruktur auf.

Ähnliche Produkte erhielten durch Einwirkung der elektrischen Glimmentladung auf  $\text{SiCl}_4$  in Wasserstoff-Atmosphäre *Hertwig* und *Wiberg*<sup>25)</sup>. Auch *Rochow* und *Didtschenko*<sup>26)</sup> konnten beim Überleiten von Siliciumtetrachlorid-Dampf über Silicium bei 1000 °C neben niederen Gliedern der Reihe ein Subchlorid der empirischen Formel  $\text{SiCl}_{2,61}$  erfassen. Bemerkenswert ist, daß nach *Hertwig* sich Methylchlorid mit solchen Siliciumsubchloriden zu Methylchlorosilan und Dimethyl-siliciumchlorid umsetzen läßt.

Eine sehr interessante Studie über den Bildungsmechanismus der höhermolekularen Siliciumchloride im Abschreckrohr verdanken wir *Schäfer*<sup>27)</sup>. Wenn auch *Schwarz* und *Meckbach*<sup>28)</sup> bereits die naheliegende Annahme machten, daß an dem heißen Silitstab des Abschreckrohres Radikale wie  $\text{SiCl}_3$  oder  $\text{SiCl}_2$  auftreten müßten, die sich dann zu den langgliedrigen höheren Chloriden zusammenlagern, so ist doch erst jetzt durch eine eingehende Studie über das Reaktionsgleichgewicht von *Schäfer*<sup>29)</sup> auf Grund statischer Messungen sichergestellt, daß das Reaktionsgeschehen durch das Gleichgewicht  $\text{Si} + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2 \text{SiCl}_2$  beherrscht wird. Das  $\text{SiCl}_2$  kann sich entweder mit seinesgleichen vereinigen, oder z. B. in folgender Weise mit Fremdmolekeln reagieren:



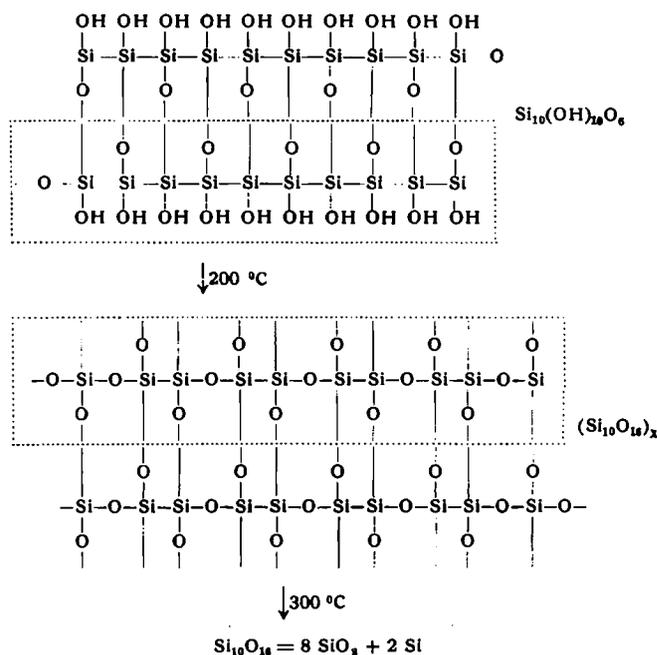
Daß sich in der Tat  $\text{SiCl}_2$  im Gasraum bildet, wurde auch von *Wieland* und *Heise*<sup>30)</sup> bewiesen. Diese konnten bei der Einwirkung von  $\text{SiCl}_4$  bei 1000 °C auf Si im Absorptionsspektrum das  $\text{SiCl}_2$ - und das  $\text{SiCl}$ -Radikal nachweisen.

Ein niederes Siliciumfluorid  $(\text{SiF}_2)_x$  stellte *Schmeisser*<sup>31)</sup> aus  $\text{SiF}_2\text{Br}_2$  und Magnesium als feste gelbe hochpolymere Substanz dar. Mehr oder weniger gechlorte Mo-

nosilan-Derivate erhielten *Glemser* und *Lohmann*<sup>32)</sup> bei der Reaktion zwischen Siliciumtetrachlorid und Formaldehyd bei 400 °C mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator. Gemischte Siliciumhalogenide wie  $\text{SiCl}_3\text{J}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{J}_2$  und  $\text{SiClJ}_3$  stellten *Delwaille*, *Buisser* und *Delhaye*<sup>33)</sup> durch Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit Jodwasserstoff her.

## 6. Siloxane und Halogensiloxane

Bei der vorsichtigen Hydrolyse der höheren Siliciumchloride entstehen zunächst ohne Sprengung der Silicium-Kette Verbindungen, bei denen nur das Halogen gegen Hydroxyd oder Sauerstoff ausgetauscht wird. So wurde von *Schwarz* und *Danders*<sup>34)</sup> durch Hydrolyse des  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$  ein lockeres, weißes an der Luft brennbares Pulver der Zusammensetzung  $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_6$  und bei der Hydrolyse des  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  ein  $\text{Si}_6(\text{OH})_{10}\text{O}_3$  dargestellt. Bei der thermischen Zersetzung im Vakuum entwickeln diese Substanzen Wasserstoff und gehen in Siloxane über, wobei im ersten Falle intermediär ein Siloxansilan der Formel  $\text{Si}_{10}\text{O}_{16}$  entsteht, das dann in  $\text{SiO}_2$  und Si disproportioniert:



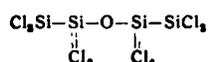
Auch eine partielle Hydrolyse der Siliciumhalogenide ist möglich. *Goubeau* und *Warncke*<sup>35)</sup> setzten in ätherischer Lösung bei -75 °C  $\text{SiCl}_4$  mit Salzhydraten um und konnten die erste Hydrolysenstufe, das Trichlorsilanol  $\text{SiCl}_3\text{OH}$  fassen. Dieses war schon von *Emeléus* und *Welch*<sup>36)</sup> als Reaktionsprodukt der photochemischen Oxydation von  $\text{SiCl}_3\text{H}$  beobachtet worden. Kondensation dieses Produktes führt zu dem Hexachlordisiloxan  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$ , weiter zu  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und höheren Polymeren.

Die gleiche Verbindung haben 1947 *Schumb* und *Stevens*<sup>37)</sup> erhalten. Sie haben die homologe Reihe dieser Oxychloride oder Chlorsiloxane bis zum Gliede  $\text{Si}_7\text{O}_6\text{Cl}_{16}$  dargestellt. Eine cyclische Verbindung wurde hierbei nicht erhalten, denn dann müßte das tetramere die Formel  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  haben, während es tatsächlich die Zusammensetzung  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  hat. *Schumb*<sup>38)</sup> hat auch bei der partiellen

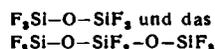
<sup>25)</sup> K. A. Hertwig u. E. Wiberg, Z. Naturforsch. 6b, 336 [1951].  
<sup>26)</sup> E. G. Rochow u. R. Didtschenko, J. Amer. chem. Soc. 74, 5545 [1952].  
<sup>27)</sup> H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 274, 265 [1953].  
<sup>28)</sup> H. Meckbach, ebenda 232, 241 [1937].  
<sup>29)</sup> H. Schäfer, ebenda 274, 250 [1953].  
<sup>30)</sup> K. Wieland u. M. Heise, diese Ztschr. 63, 438 [1951].  
<sup>31)</sup> M. Schmeisser, Z. Naturforsch. 7b, 191 [1952].

<sup>32)</sup> O. Glemser u. W. Lohmann, Z. anorg. allg. Chem. 275, 260 [1954].  
<sup>33)</sup> M. L. Delwaille, M. Buisser u. M. Delhaye, J. Amer. chem. Soc. 74, 5768 [1952].  
<sup>34)</sup> R. Schwarz u. Ch. Danders, Z. anorg. Chem. 253, 273 [1947].  
<sup>35)</sup> J. Goubeau u. R. Warncke, ebenda 259, 109 [1949].  
<sup>36)</sup> H. J. Emeléus u. A. J. E. Welch, J. chem. Soc. [London] 1928 [1939].  
<sup>37)</sup> W. C. Schumb u. A. J. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 72, 3178 [1950].  
<sup>38)</sup> W. C. Schumb, ebenda 75, 1513 [1953].

Hydrolyse von Hexachlordisilan die Verbindung  $\text{Si}_4\text{OCl}_{10}$ , also eine gemischte Silansiloxan-Molekel erhalten:



Eine solche partielle Hydrolyse ist bisher nur mit dem Siliciumtetrachlorid geglückt, aber beim Siliciumtetrafluorid nach Versuchen von *Goubeau* und *Gross-Ruyken*<sup>39)</sup> nicht möglich gewesen. Dagegen konnten diese Autoren durch doppelte Umsetzung des  $\text{SiF}_4$  mit wasserfreiem Natriumsilicat Fluorsiloxane, so das

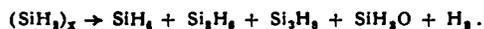


neben einem viscosen Gemisch höherer Polymerer darstellen.

Die Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß sich die Klasse der Siloxane, deren erstes Glied das von *Stock* 1919 entdeckte Prosiloxan  $(\text{SiH}_2\text{O})_x$  ist und dessen niedere Glieder altbekannte Stoffe, wie Silicoameisensäure und Silicooxalsäure sind, beliebig erweitern läßt.

### 7. Silane und Alkylsilane

Die althergebrachte Methode zur Darstellung der gesättigten Silane beruht auf der Umsetzung von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  mit konz. Salzsäure im wässrigen Medium oder auch mit Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak. Der Reaktionsmechanismus ist sehr kompliziert und wurde 1922 bis 1933 von *Schwarz* und Mitarbeitern aufgeklärt. Er führt über das erste Hydrolysenprodukt  $(\text{OH})_2\text{Mg}_2\text{SiH}_2$  und das daraus gebildete Silen  $(\text{SiH}_2)_x$  zur Reihe der gesättigten Silane unter gleichzeitiger Bildung von Prosiloxan. Das in diesem Reaktionsverlauf angenommene Silen läßt sich aus  $\text{CaSi}$  mit absoluter alkoholischer Salzsäure darstellen. Es liefert mit verdünnten Säuren im Sinne der eben genannten Theorie die Reihe der gesättigten Silane gemäß



Eine neuartige Darstellungsmethode der Silane unter Benützung des Lithium-aluminiumhydrides  $\text{LiAlH}_4$ , das sich in der letzten Zeit vielfach als wirkungsvolles Agens erwiesen hat, lehrten *Finhold*, *Bond* und *Schlesinger*<sup>40)</sup>. Nach ihnen entstehen aus  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{LiAlH}_4$  die entsprechenden Silane. Auch aus Halogensilanen kann durch Umsetzung mit Magnesium nach *van Artsdalen* und *Gavis*<sup>41)</sup> Monosilan entstehen. Daß höhere Glieder der Silanreihe auch auf thermischem Wege aus dem Monosilan entstehen können, zeigen verschiedene neuere Untersuchungen, so von *Hoesses*, *Wilson* und *Johnsen* (1936), *Emeléus* und *Ried* (1939), *Stockland* (1948), *Fritz* (1952). Die Bildung des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  zeigt, daß intermediär  $\text{SiH}_3$ -Radikale auftreten, die notwendigerweise auch das Zwischenglied bei der Bildung siliciumorganischer Verbindungen aus  $\text{SiH}_4$  und Kohlenwasserstoffen sein werden. In den Silanen kann der Wasserstoff nicht nur durch Halogen oder organische Radikale, sondern auch durch andere Substituenten ersetzt werden. Dies zeigen die Arbeiten von *Fritz*<sup>42)</sup> sowie von *Emeléus* und Mitarbeitern<sup>43)</sup>. Nach *Fritz* entsteht aus Monosilan und Phosphorwasserstoff bei 450 °C das  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$ . Nach *Emeléus* kann man aus  $\text{SiH}_3\text{J}$  und weißem Phosphor Verbindungen wie  $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$  oder  $\text{P}(\text{SiH}_3)_2\text{J}$  und  $\text{P}(\text{SiH}_3)\text{J}_2$  erhalten.

<sup>39)</sup> *J. Goubeau* u. *H. Grosse-Ruyken*, *Z. anorg. allg. Chem.* 264, 230 [1951].

<sup>40)</sup> *A. E. Finhold*, *A. C. Bondto* u. *H. J. Schlesinger*, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1199 [1947].

<sup>41)</sup> *E. R. van Artsdalen* u. *J. Gavis*, ebenda 74, 3196 [1952].

<sup>42)</sup> *G. Fritz*, *Z. Naturforsch.* 8b, 776 [1953].

<sup>43)</sup> *B. J. Aylett*, *H. J. Emeléus* u. *A. G. Maddock*, *Research* 6, 30 [1953].

Alkylsilane sind für uns als Übergangsglieder von den Silanen zu den eigentlichen siliciumorganischen Verbindungen vom Typus der Silikone von Interesse. Das formelmäßig einfachste Glied dieser Klasse ist das von *Fritz*<sup>44)</sup> dargestellte polymere  $(\text{SiCH}_3)_n$ . Es entsteht bei der Umsetzung von  $\text{SiH}_4$  mit Äthylen bei 450 °C als ein gelbes, thermochromes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt, das nach Formel und Verhalten dem Siliciummonochlorid  $(\text{SiCl})_n$  an die Seite zu stellen ist.

### 8. Alkoxysilane (Kieselsäure-ester)

Es würde den Rahmen dieser kurzen Übersicht sprengen, wollte ich auf die in neuerer Zeit so vielfach bearbeiteten Silikone eingehen. Es genüge der Hinweis, daß sich an die grundlegenden Arbeiten von *Kipping* aus den Jahren 1901 bis 1944 eine ungewöhnlich große Zahl amerikanischer, englischer, deutscher und russischer Forschungen angeschlossen hat, die in dem bekannten Werke von *E. G. Rochow* „*An Introduction to the Chemistry of the Silicones*“<sup>45)</sup> zusammenfassend dargestellt sind. Dagegen mögen abschließend noch einige Worte über das an sich alte, aber in neuerer Zeit auch vielfach bearbeitete und erweiterte Kapitel der Kieselsäure-ester gesagt werden.

Die von *Ebelmen* 1846 erstmalig beschriebene Darstellung der Ester aus Siliciumtetrachlorid und aliphatischen Alkoholen ist auch heute noch die wichtigste Methode zur Darstellung von Estern der Orthokieselsäure. Im Laufe der letzten Jahrzehnte sind an hundert Individuen überwiegend aliphatischen Charakters dargestellt, wie eine von *Post*<sup>46)</sup> gegebene Zusammenstellung zeigt. Eine Anzahl neuer aromatischer, z. T. ziemlich kompliziert zusammengesetzter Ester wurde 1953 von *Schwarz* und *Kuchen*<sup>47)</sup> synthetisiert. Sofern diese Ester hochsiedende Öle sind, werden sie heute als Heizbadflüssigkeiten oder auch als Stoßdämpfer verwendet. Ester harzartigen Charakters können als Lackkomponente dienen.

Ein modernes Verfahren zur Darstellung von Orthoestern wurde 1952 von *M. Schmeisser*<sup>47)</sup> beschrieben. Es basiert auf der Umsetzung von  $\text{SiF}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  mit Aluminiumäthylat. Eine weitere Vereinfachung dieses Verfahrens besteht darin, Aluminium und den betreffenden Alkohol bzw. ein Phenol zum Aluminiumalkoholat umzusetzen und das Rohprodukt mit Natriumfluorsilicat reagieren zu lassen.

Der Mechanismus des Übergangs der Orthoester durch partielle Hydrolyse zu Polyester wurde von *Konrad*, *Bächle* und *Signer*<sup>48)</sup> 1929 aufgeklärt. Wesentlich war die Erkenntnis, daß bei der an die Verseifung anschließenden Kondensation Wasser frei wird, das seinerseits erneut verseifend wirkt. Das gesamte in Reaktion tretende Wasser ist demnach doppelt so groß wie die zugesetzte Menge. Während 0,5 Mol Wasser gerade ausreichen, um aus dem Orthoester den Di-ester entstehen zu lassen, führt 1 Mol bereits zu einem Polyester mit einem Molekulargewicht über 10000. Alle niederen Stufen werden mit Wassermengen zwischen 0,5 und 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet, so z. B. einer 8-er-Kette mit  $7/8$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1  $\text{Si}(\text{OR})_4$ .

Die Polyester können entweder linear oder zyklisch gebaut sein. *Schwarz* und *Kessler*<sup>49)</sup> zeigten an Versuchen in der Isopropyl- und Isobutyl-Reihe, daß der Tetraester ringförmig gebaut ist und sich bei hohen Temperaturen zu einem Oktaester kondensiert, wobei eine Äther-Abspaltung

<sup>44)</sup> *G. Fritz*, *Z. Naturforsch.* 5b, 444 [1950].

<sup>45)</sup> *Deutsch im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.* 1952.

<sup>46)</sup> *H. Post*: *Aliphatic Orthoesters*, Reinhold Publ. Co. [1943].

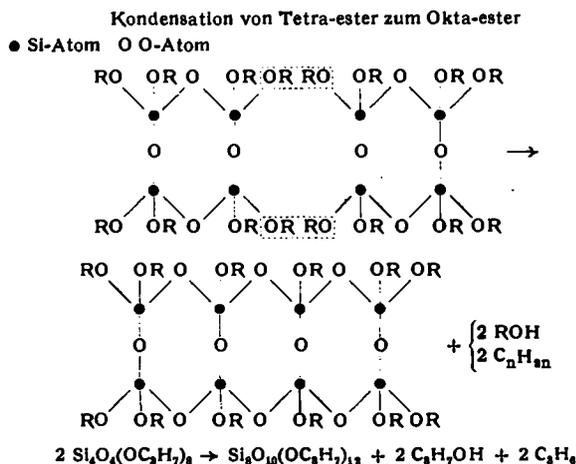
<sup>47)</sup> *R. Schwarz* u. *W. Kuchen*, *Chem. Ber.* 86, 1144 [1953].

<sup>48)</sup> *M. Schmeisser*, *Z. Naturforsch.* 7b, 191 [1952].

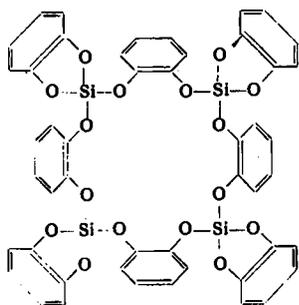
<sup>49)</sup> *E. Konrad*, *O. Bächle* u. *R. Signer*, *Liebigs Ann. Chem.* 474, 276 [1929].

<sup>50)</sup> *R. Schwarz* u. *A. Kessler*, *Z. anorg. allg. Chem.* 263, 15 [1950].

die Kondensation vermittelt. Die Reaktion läßt sich bis zur Stufe eines harzartigen Diatrikontesters der summarischen Formel  $32 \text{ SiO}_2 \cdot 16 \text{ R}_3\text{O}$  verfolgen:



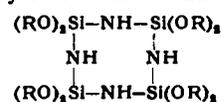
Bei allen diesen Polyestern bzw. Siloxanen handelt es sich um Verbindungen, bei denen die Siliciumatome über Sauerstoff-Brücken miteinander verknüpft sind. Es kann jedoch auch der Fall eintreten, daß die Verknüpfung über Sauerstoff-haltige organische Reste verläuft, so daß eine neue Klasse von Polyestern entsteht. Es gehören hierher die von Schwarz und Kuchen<sup>50)</sup> gefundenen Derivate der Dioxybenzole, so z. B. das Brenzkatechin-Derivat, das aus einem heterocyclischen Ringsystem mit 4 Siliciumatomen und 8 O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-Gruppen besteht.



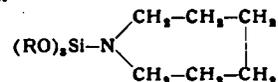
Analog wird bei Umsetzung von Salicylmethylester mit Siliciumtetrachlorid ein Ester erhalten, in dem 6 Siliciumatome durch O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO-Gruppen ringförmig verknüpft sind.

<sup>50)</sup> R. Schwarz u. W. Kuchen, ebenda 266, 185 [1951].

Den Estern analoge Stickstoff-Verbindungen, bei denen an die Stelle der Sauerstoff-Brücke die Imido-Gruppe tritt, sind nach Schwarz und Weigel<sup>51)</sup> dadurch erhältlich, daß man Organochlorsilane mit Ammoniak zu Organosiliciumamiden umsetzt, die weiter zu Disilazanen kondensiert werden können. Hierbei entstehen aus Diamiden Cyclosilazane; so, um nur zwei Beispiele zu nennen, das Octa-iso-propoxy-cyclotetrasilazan der Formel



oder mit Hexamethyldiamin das Triphenoxy-cyclohexamethylen-silazin



Nicht nur durch die Imido-Gruppe, sondern auch durch Schwefel kann der Sauerstoff in den Siloxanen ersetzt werden. So stellte Eaborn<sup>52)</sup> 1950 aus R<sub>3</sub>SiJ und Silbersulfid ein Hexaalkyl-disilthian R<sub>3</sub>S—S—SiR<sub>3</sub> dar, und Champetier, Etienne und Kullmann<sup>53)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Diäthyl-siliciumchlorid ein Tetraäthyl-chlordisilthian. Doch gehören diese Thiosilicone bereits in das Kapitel der reinen Organosilicium-Verbindungen, über die hier nicht weiter berichtet werden kann.

Diese Übersicht über den derzeitigen Stand der Silicium-Chemie zeigt, daß dem mit modernen Hilfsmitteln auf diesem Gebiete arbeitenden Chemiker noch zahlreiche interessante und oft unerwartete Ergebnisse in die Hände gefallen sind. Sie läßt wohl auch erkennen, daß die Probleme keineswegs erschöpft sind. So steht zu erwarten, daß die zukünftige Forschung zu einer weiteren Ausgestaltung der Chemie desjenigen Elementes führen wird, das mengenmäßig einen Hauptanteil am Aufbau unserer Erde hat und in seinen Verbindungen seit Jahrtausenden für den Menschen von technischer Bedeutung gewesen ist.

Eingeg. am 3. Dezember 1954 [A 631]

<sup>51)</sup> R. Schwarz u. F. Weigel, ebenda 268, 291 [1952].

<sup>52)</sup> C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 3077 [1950].

<sup>53)</sup> G. Champetier, Y. Etienne u. R. Kullmann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 1985 [1952].

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Die Bestimmung des Magnesiums im Eisen

Von Dr. GEORG GRAUE unter Mitarbeit von ROBERT MAROTZ und ALFRED ZÖHLER

Aus der Technischen Materialprüfungsanstalt der Hüttenwerke Phoenix A. G., Duisburg-Ruhrort

Es ist oft notwendig, geringere Mg-Mengen als 0,01% in Eisen zu bestimmen. Man fällt hierzu zunächst begleitende Schwermetalle mit Ammonsulfid aus, adsorbiert restliche Spuren an Zirkonhydroxyd und fällt sodann das Magnesium als Oxinat, welches nach dem Lösen mit Titangelb photometriert wird. Bei spektralanalytischen Bestimmungen der geringen Magnesium-Gehalte in Eisen muß man mit gelösten Proben arbeiten, da sich sonst erhebliche Fehler ergeben können.

Die Bestimmung des Magnesiums im Gußeisen wurde ein dringendes Problem, seit man dem fertig erschmolzenen Roheisen in der Pfanne Magnesium zusetzt, um ein sphärolitisches, nachträglich verformbares Gefüge zu erhalten. Die Eigenschaften dieses Produktes hängen stark von der Menge des Magnesiums ab, die deshalb schwer vorauszusehen ist, weil aus thermodynamischen Gründen eine starke Abgabe an die Schlacke unvermeidlich ist.

Die Magnesium-Mengen schwanken dementsprechend zwischen 0,1 und 0,01%. In letzter Zeit werden aber noch wesentlich kleinere Mengen im Eisen metallurgisch interessant, deren Bestimmung mit dem für Sphäroguß vorgeschlagenem naßchemischen Verfahren<sup>1)</sup> nicht möglich ist, da dieses bei 0,03% bereits  $\pm 10\%$  und bei

<sup>1)</sup> J. Fischer, Vortrag GDCh Köln 28. 9. 1951. Vorschrift der Metallges. Ffm. vom 27. 8. 1952.