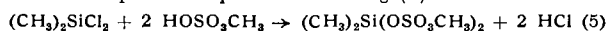


aus SiCl_4 und HOSO_3CH_3 ab. I kann dann einfach durch Einblasen von HCl nach der Gl. (4) in Trimethylchlorsilan zurückverwandelt werden.

II entsteht praktisch quantitativ analog (2):

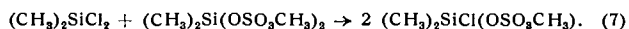


Die heterogene Umsetzung von Natriummethylsulfat mit Dimethyldichlorsilan in Analogie zu Gl. (1) liefert ebenfalls II. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die nur im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann, K_p 118 °C. Bei Normaldruck zerfällt II von ~200 °C ab quantitativ unter Bildung von Dimethylsulfat, SO_3 und hochmolekularen Siloxanen.

III wird in sehr guten Ausbeuten gebildet, wenn man nach (5) einen Überschuß an Methylschwefelsäure verwendet:



sowie bei der Komproportionierung von Dimethyldichlorsilan und II:



III ist eine farblose Flüssigkeit, K_p 65 °C.

IV, farblose Flüssigkeit vom K_p 138 °C, entsteht in guter Ausbeute nach:



Bei der Hydrolyse liefert IV Methylschwefelsäure und Siliconharz.

Setzt man an Stelle von Alkylhalogensilanen SiCl_4 mit Natriummethylsulfat um, dann entstehen geringe Mengen der bis jetzt unbekannten Verbindungen Trichlorsilyl-methylsulfat $\text{Cl}_3\text{SiOSO}_3\text{CH}_3$ und Dichlorsilyl-bis-methylsulfat $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)_2$. Versetzt man SiCl_4 direkt mit Methylschwefelsäure, so tritt bei ~75 °C Verharzung ein. Als Reaktionsprodukte konnten SiO_2 , H_2SO_4 , HCl , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und ClSO_3CH_3 nachgewiesen werden.

I bis IV sind in nicht protonenaktiven organischen Lösungsmitteln wie absol. Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Tetra-chlorkohlenstoff sehr gut löslich.

Eingegangen am 30. Juni 1958 [Z 640]

¹⁾ VII. Mittel.: M. Schmidt u. A. Bauer, s. diese Ztschr. 70, 399 [1958].

Zur Kenntnis von Schwefelsäureestern der Alkylsilanole

Über Säuren des Schwefels, IX¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

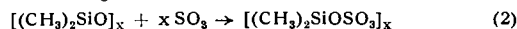
An Silanol-sulfaten sind nur ein Trimethylsilyl- und ein Triäthylsilylsulfat bekannt^{2, 3)}. Wir haben folgende Alkylsilanolsulfate hergestellt: Dimethylsilylsulfat $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_x$ (I), Methylsilylsulfat $[(\text{CH}_3\text{Si})(\text{OSO}_3)]_x$ (II), und Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (III).

I konnte nach zwei Verfahren gewonnen werden:

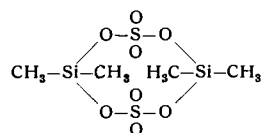
1. Quantitativ durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit stöchiometrischen Mengen 100proz. Schwefelsäure.



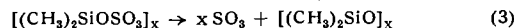
2. Anlagerung von SO_3 an Polysiloxane vom Typ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ verschiedener Molekülgröße:



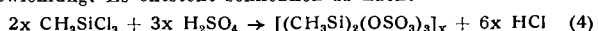
I bildet schöne Kristalle, die in trockenem Benzol und Äther löslich sind. Es liegt bei Raumtemperatur in der dimeren Form ($x = 2$) vor (vgl. Formel). Schmelzpunktsbestimmungen ergaben ein Intervall von 103 bis 120 °C. Diese Tatsache und die langsame



Rekristallisation sprechen dafür, daß die dimere Form beim Erhitzen mit höhermolekularen Formen im Gleichgewicht steht; K_p ~148 °C. Erhitzen von I über 150 °C führt zum quantitativen Zerfall in hochmolekulare Siloxane und SO_3 :



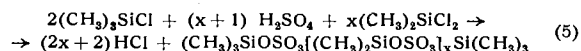
Setzt man Methyl-trichlorsilan mit 100proz. Schwefelsäure um, so führen erst Erwärmen und intensives Rühren zur langsamen HCl -Entwicklung. Es entsteht schließlich II nach:



Die letzten Reste CHlor sind auch bei langem Erhitzen nur schwer durch SO_4 -Gruppen zu verdrängen, weshalb die Endzu-

sammensetzung II nur selten ganz erreicht wird. II ist nicht destillierbar und zersetzt sich bei höheren Temperaturen zu SO_3 und Siliconharz.

Gemische von Trimethylchlorsilan und Dimethyl-dichlorsilan reagieren mit H_2SO_4 , wobei unter HCl -Abgabe Verbindungen des Typus III entstehen:



Die Häufigkeit der Werte von x nimmt von Null nach höheren Werten stark ab. Hauptprodukt ist Trimethyl-silylsulfat. Die Verbindungen sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die bei geringer Kettenlänge im Vakuum noch destilliert werden können.

Die Hydrolyse der Verbindungen I, II und III, die an der Luft stark rauchen, liefert neben H_2SO_4 die entspr. Polysiloxane. Methanolyse von II gibt reine, farblose, bewegliche Siliconöle, die wegen der mäßigen, leicht zu steuernden Reaktion mit besonders guten Eigenschaften anfallen, und Methylschwefelsäure. Die Umsetzung mit Natriummethylat führt zur Bildung von Natriumsulfat und Dimethyl-dimethoxysilan (Spaltung von Siloxan-Brücken).

Die Umkehrung der Bildungsmöglichkeiten von I, II und III aus den entspr. Siloxanen und SO_3 ergibt den Zerfall derselben bei höheren Temperaturen in SO_3 und Polysiloxane. Letztere fallen bei diesem Verfahren besonders hochmolekular an. Analoges gilt für die in der Mitteilung VIII beschriebenen Methylsulfate. Damit ist es möglich, Polysiloxane ohne Solvolysereaktion, einfach durch thermische Zersetzung entspr. Silanolester herzustellen. Man kann bei geeigneter Versuchsführung filmartige Silicon-Überzüge auf verschiedenartigen Materialien durch thermische Behandlung erzeugen.

Eingegangen am 30. Juni 1958 [Z 641]

¹⁾ VIII. Mittel. s. diese Ztschr. 70, 469 [1958].

²⁾ W. I. Patnode u. D. F. Wilcock, J. Amer. chem. Soc. 67, 2272 [1945].

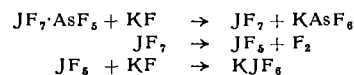
³⁾ L. H. Sommer u. Mitarb., ebenda 68, 156 [1946], 70, 445 [1948].

Darstellung von Fluor durch Pyrolyse bei niedrigen Temperaturen

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. O. DETMER
Laboratorium für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Jodheptafluorid dissoziiert bei 190 °C zu 1 % und bei 530 °C zu 99 % in Jodpentafluorid und Fluor¹⁾. In Gegenwart von Kaliumfluorid läßt sich das Gleichgewicht $\text{JF}_7 \rightleftharpoons \text{JF}_5 + \text{F}_2$ bereits bei 200 °C vollständig auf die Seite des Fluors verschieben, weil Jodpentafluorid mit Kaliumfluorid unter diesen Bedingungen die Verbindung KJF_6 bildet²⁾. Es ist deshalb möglich, durch Überleiten von Jodheptafluorid über auf 200 °C bis 250 °C erhitztes Kaliumfluorid die Fluor-Menge zurückzugewinnen, die vorher zur Synthese von JF_7 aus JF_5 benötigt wurde.

Besonders vorteilhaft ist es, bei der pyrolytischen Darstellung von Fluor von den festen Additionsverbindungen des Jodheptafluorids mit Arsen- bzw. Antimonpentafluorid³⁾ auszugehen, die sich im Gegensatz zum freien Halogenfluorid wesentlich leichter aufbewahren und bequemer handhaben lassen. ($\text{JF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ ist ohne Zersetzung im Vakuum bei 120 °C sublimierbar, $\text{JF}_7 \cdot 3 \text{SbF}_5$ ohne chemische Veränderung bei 94 °C schmelzbar und bis 140 °C beständig.) Bei mäßigem und langsamem Erhitzen auf 100–120 °C mit 1 bzw. 3 Äquivalenten KF ergeben diese Substanzen JF_7 , bei raschem, stärkerem Erhitzen mit mehr als 2 bzw. 4 Äquivalenten KF elementares Fluor, im Falle der Arsen-Verbindung gemäß:



(Die Bildung von Fluor kann bereits unterhalb 200 °C beobachtet werden.)

Die pyrolytische Erzeugung von Fluor aus $\text{JF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ und $\text{JF}_7 \cdot 3 \text{SbF}_5$ hat zwar nur begrenzt präparative Bedeutung, da zur Darstellung von JF_7 elementares Fluor benötigt wird. Jedoch lassen sich so z. B. in der Vorlesung bequem die Wirkungen des elementaren Fluors demonstrieren. Zur Darstellung von etwa 100 ml Fluor im Reagenzglas vermischt man 2 g $\text{JF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ bzw. 4 g $\text{JF}_7 \cdot 3 \text{SbF}_5$ mit 3 bis 5 g trockenem, feinstgepulvertem Kaliumfluorid, überschichtet mit einer gleich hohen Säule von Kaliumfluorid und erhitzt von oben beginnend schwach mit der Bunsen-Flamme. Jodpentafluorid kann durch Pyrolyse von KJF_6 zurückgewonnen werden.

Eingegangen am 1. Juli 1958 [Z 637]

¹⁾ Berechnet nach Angaben von B. Bernstein u. J. J. Katz, J. phys. Chem. 56, 885 [1932]. — ²⁾ H. J. Emeléus u. A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1949, 2206. — ³⁾ F. Seel u. O. Detmer, diese Ztschr. 70, 163 [1958].