

kubischen SnTe lässt sich der Übergang kontinuierlich gestalten. Die Koordinationsgitter zu den Hochpolymeren zu rechnen, scheint nicht sehr sinnvoll, und wir möchten daher vorschlagen, nur so lange von Hochpolymeren zu sprechen, als man wenigstens formal mit einiger Berechtigung die Valenzstruktur eines Kristallgitters mit dem Organiker geläufigen Valenzstrichsymbolik beschreiben kann. Dies ging z. B. beim Gitter des Sb_2S_3 , während das beim Bi_2Te_2S nicht möglich war. Die Valenzstrichmethode kann man so lange anwenden und hat es auch bisher getan, als Bindungsrichtungen nach einer Seite bevorzugt sind gegenüber den entgegengesetzten gerichteten.

Unsere Überlegungen blieben beschränkt auf Elemente, deren chemisches Verhalten wie das des Kohlenstoffs im wesentlichen durch Valenzelektronen in s- und p-Quantenzuständen bedingt ist. Verlässt man die Halbmetalle und zieht die Übergangsmetalle mit in den Bereich der Betrachtungen, so werden durch d- und unter Umständen auch f-Elektronen wesentlich verwickeltere Verhältnisse geschaffen. Im Prinzip werden aber ähnliche Bindungstypen auftreten. Ihre Erforschung steht noch in den Anfängen.

Am Beispiel der Halbmetalle und ihrer Verbindungen glauben wir nun hinreichend gezeigt zu haben, welche eine Menge experimentellen Materials gedeutet werden kann, wenn die uns überkommenen Begriffe über die chemische Bindung durch quantenmechanische Überlegungen vertieft werden. Mit quantenmechanischen Fragen werden wir uns in Zukunft stärker beschäftigen müssen, wenn wir einen vertieften Zugang zu noch offenen Problemen der anorganischen Chemie finden wollen. Der junge Anorganiker sollte sich daher mehr mit Quantenmechanik beschäftigen. Eine wesentliche Hilfe wäre ihm gegeben, wenn in der anorganischen Lehrbuchliteratur die quantenmechanische Behandlung der chemischen Bindung eine stärkere Berücksichtigung fände.

Für finanzielle Unterstützung meiner Arbeiten möchte ich auch an dieser Stelle dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft meinen Dank aussprechen.

Eingegangen am 2. Juli 1958 [A 892]

Neues Verfahren zur Darstellung von Silicium- und Borwasserstoffen^{*)}

Von Dr. W. SUNDERMEYER¹⁾ und Prof. Dr. O. GLEMSE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Halogenshaltige Verbindungen des Siliciums bzw. Bors werden durch Einleiten in eine Schmelze aus Alkali- oder Erdalkalihalogeniden oder Kombinationen beider, in der Alkali- oder Erdalkalihydride gelöst sind, zu den Wasserstoff-Verbindungen hydriert. Das dabei zum Halogenid umgesetzte Metallhydrid wird im gleichen Gefäß durch Elektrolyse in freies Alkali- bzw. Erdalkalimetall überführt und dieses anschließend durch Wasserstoff wieder hydriert. Durch stufenweises Betreiben kann ein halbkontinuierliches, durch gleichzeitiges Betreiben der Reaktion, Elektrolyse und Hydrierung des Metalls ein kontinuierliches Verfahren in einem Reaktionsgefäß erreicht werden.

Silicium- bzw. Borwasserstoffe lassen sich wie folgt darstellen:

a) Zersetzung von Siliciden (speziell Magnesium- oder Calciumsilicid) oder Boriden (speziell Magnesiumborid) mit wässrigen Säuren²⁾. Diese Methode liefert nur 25 % Silane; wählt man nach Johnson und Isenberg³⁾ NH_4Br in flüssigem Ammoniak, dann steigt die Ausbeute auf 70–80 %, während Clasen⁴⁾ NH_4Cl in siedendem Ammoniak bei Raumtemperatur für vorteilhafter hält (Ausbeute 50%). Statt Ammoniak nehmen Fehér und Tromm⁵⁾ wasserfreies Hydrazin, das mit Hydrazoniumchlorid und Chlorwasserstoff versetzt ist (Ausbeute etwa 68 % SiH_4 , 2 % Si_2H_6).

b) Reaktion von Silicium- oder Borhalogeniden mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung⁶⁾. In quantitativer Ausbeute entstehen die den eingesetzten Halogeniden entsprechenden Hydride, z. B. $SiCl_4 \rightarrow SiH_4$, $BCl_3 \rightarrow B_2H_6$. Dagegen ist das Überleiten von $SiCl_4$ über erhitztes NaH oder CaH₂ von sehr geringem Erfolg, da die Reaktion bald zum Stillstand kommt und größere Mengen an elementarem Silicium abgeschieden werden⁷⁾.

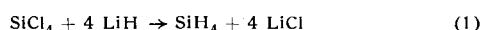
B_2H_6 ist nach Schlesinger und Burg⁸⁾ aus BCl_3 oder nach Stock⁹⁾ aus BBr_3 und Wasserstoff in der elektrischen Entladung zu gewinnen. Köster und Ziegler¹⁰⁾ stellen neuerdings reines B_2H_6 durch Einwirkung von BF_3 auf N-Trialkylborazane her. Letztere lassen

sich auch mit Metallalkoholaten in Metallborhydrid verwandeln, das mit BF_3 in B_2H_6 und Metallfluorid gespalten wird¹¹⁾.

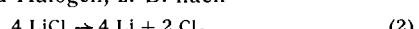
Die Eigenschaft der Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride sich in Salzschröpfen zu lösen, ermöglicht ein neues Verfahren zur Darstellung von Silicium- und Borwasserstoffen.

Prinzip des Verfahrens

1. Halogen-haltige Verbindungen des Siliciums und Bors werden, am besten mit Wasserstoff als Trägergas¹²⁾ in eine Schmelze von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden oder Kombinationen beider eingeleitet, in der ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydrid gelöst ist. Das Halogenid wird hydriert, z. B. nach



2. Zur Regenerierung der Schmelze wird diese einer Elektrolyse im gleichen Gefäß unterworfen, in dem nach (1) die Hydrierung stattfand. Es entsteht dabei freies Alkali- bzw. Erdalkalimetall und Halogen, z. B. nach



3. Das entstandene Metall wird durch Einleiten von Wasserstoff wieder in Hydrid verwandelt, das sich in der Schmelze löst, nach



¹¹⁾ Interessant sind die bei Köster u. Ziegler¹⁰⁾ vorgeschlagenen Kreislaufverfahren, die eine kontinuierliche Herstellung von B_2H_6 als möglich erscheinen lassen.

¹²⁾ Schön eine geringe Beimengung von H_2 nimmt, wie auch Clasen⁴⁾ fand, SiH_4 die Selbstentzündlichkeit an Luft und erhöht, wie weiter unten beschrieben ist, die thermische Stabilität von B_2H_6 .

^{*)} Chemische Reaktionen in Salzschröpfen, I. Mitteilung.

¹⁾ W. Sundermeyer, Dissert., Göttingen 1957.

²⁾ A. Stock, Ber. dtsc. chem. Ges. 49, 111 [1916].

³⁾ W. C. Johnson u. S. Isenberg, J. Amer. chem. Soc. 57, 1349 [1935].

⁴⁾ H. Clasen, diese Ztschr. 70, 179 [1958].

⁵⁾ F. Fehér u. W. Tromm, Z. anorg. allg. Chem. 282, 29 [1955].

⁶⁾ A. E. Finholt, A. C. Bond jr., K. E. Wilzbach u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 2692 [1947].

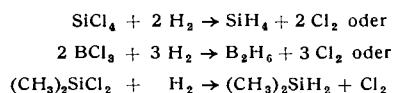
⁷⁾ Vgl. W. Sundermeyer, Diplomarbeit, Göttingen 1956, und die dort weiter beschriebenen Versuche. Vgl. auch D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 71, 20 [1949], der ähnliche Reaktionen mit Borhalogeniden machte.

⁸⁾ H. J. Schlesinger u. A. B. Burg, Chem. Reviews 31, 1 [1942].

⁹⁾ A. Stock u. W. Sütterlin, Ber. dtsc. chem. Ges. 67, 407 [1934].

¹⁰⁾ R. Köster u. K. Ziegler, diese Ztschr. 69, 94 [1957].

Somit kann durch stufenweises Betreiben ein halbkontinuierliches oder durch gleichzeitiges Betreiben der Reaktion, Elektrolyse und Hydrierung ein kontinuierliches Verfahren in einem Reaktionsgefäß erreicht werden, wobei der Gesamtumsatz zu formulieren ist wie folgt:



Das entstandene Halogen kann zur Herstellung des Ausgangshalogenids wieder verwertet werden.

Wahl der Schmelzen

Die Schmelztemperatur darf wegen der zum Teil geringen thermischen Stabilität der reagierenden und der Endprodukte nicht zu hoch sein; sie muß aber ausreichen, um die Hydrierung des durch Elektrolyse entstandenen Metalls noch mit genügender Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. Weiterhin darf sich die Schmelze weder mit einem Ausgangs- noch Endprodukt umsetzen. Da sich bei der Elektrolyse aus der Schmelze ein direkt in sein Hydrid umsetzbares Element abscheiden muß, wird die Auswahl der Metalle beschränkt. Günstig sind Alkalimetalle, die bei den vorliegenden Temperaturen flüssig auf der Oberfläche und relativ leicht hydrierbar sind. Doch auch Erdalkalimetalle sind brauchbar.

Arbeitet man mit Salzgemischen, so sind nur Zusätze zu verwenden, die ein höheres Abscheidungspotential als das zu elektrolysierte Element haben. Die mögliche Umkehrung der Abscheidungsfolge bei Erreichen niedrigerer Temperaturen ist dabei zu beachten¹³⁾. Schließlich ist es sinnvoll, von den umzusetzenden Stoffen und den Schmelzkomponenten jeweils das gleiche Halogenid z. B. für SiCl_4 , Chlorid-Schmelzen zu nehmen.

Besonders bewährt hat sich das Eutektikum $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (58,3 Mol% LiCl), das bei 359 °C schmilzt und das bei den beschriebenen Versuchen verwendet wurde. Außerdem kann das aus der Schmelze elektrolysierte Lithium am leichtesten von allen Alkalimetallen hydriert werden. Es ist das thermisch stabilste Hydrid seiner Reihe und geht nicht dampfförmig aus der Schmelze flüchtig. Im übrigen ist die Hydrierung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Schmelzen vollständiger als bei der direkten Umsetzung, weil die an der Oberfläche der Metalle gebildete Hydrid-Schicht sich in der Schmelze löst und so eine neue Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

Die Schmelzen müssen frei von Wasser, Hydroxyd und Oxyd sein, um eine Korrosion der Apparatur und später unerwünschte Reaktionen zu vermeiden. Hierzu wird z. B. durch die Chlorid-Schmelze 1–2 h lang bei 500–600 °C ein trockner HCl -Strom geleitet und zuletzt mit trocknem Wasserstoff nachgespült¹⁴⁾.

Ausgangsprodukte und Reaktionsablauf

Nach dem neuen Verfahren lassen sich eine große Zahl von Halogeniden hydrieren. So erhält man aus den einfachen Halogeniden SiX_4 bzw. BX_3 SiH_4 bzw. B_2H_6 . Aber auch aus homologen Verbindungen kann man die entsprechenden Hydride, so z. B. aus $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$ gewinnen. Bei Verwendung von SiF_4 oder BF_3 ist zu berücksichtigen, daß diese in Fluoridschmelzen zu Silico- bzw. Borfluoriden reagieren, die sich in der Schmelze lösen und an der Anode mitentladen werden.

¹³⁾ P. Drossbach: Elektrochemie geschmolzener Salze, Verlag Julius Springer, Berlin 1938.

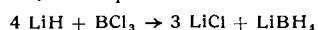
¹⁴⁾ D. C. Bardwell, J. Amer. chem. Soc. 44, 2499 [1922].

Es läßt sich jedoch auch der Austausch von einem oder mehreren Halogen-Atomen gegen Wasserstoff-Atome bei Derivaten anorganischer wie organischer Art erzielen, so z. B. bei den Halogensilanen der Reihe SiHX_3 , SiH_2X_2 , SiH_3X die alle vollständig hydriert werden können. Sind neben den Halogenatomen noch andere Atomgruppen z. B. organische Gruppen wie CH_3 oder C_2H_5 oder C_6H_5 vorhanden, dann erhält man die entsprechenden Organosilane. Man muß aber darauf achten, daß die Produkte bei den angewandten Temperaturen beständig und flüchtig sein müssen, um aus der Schmelze zu entweichen.

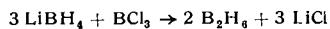
Der Umsatz des Halogenids zur Wasserstoff-Verbindung verläuft, wie auch aus den Versuchsdaten (s. S. 627) hervorgeht, mit hoher Ausbeute, falls nicht thermische Zersetzung stattfindet. Hier hilft, wie das zersetzbare Diboran zeigt, ein großer Überschuß des Trägergases Wasserstoff und erhöhte Strömungsgeschwindigkeit, um das gebildete Hydrid schnell aus der heißen Reaktionszone zu entfernen.

Wir fanden, daß die Halogenide, auch wenn sie im großen Wasserstoff-Überschuß mitgeführt wurden, bei einer durchlaufenden Schmelzhöhe von nur 6–8 cm und einer Blasengröße von 4–6 mm vollständig hydriert wurden, solange noch genügend Hydrid-Ionen vorhanden waren (2–3%).

Wenn, wie es beim Umsatz der Borhalogenide der Fall ist, in der Schmelze mit noch vorhandenem Metallhydrid ein stabiler und löslicher Komplex gebildet wird, dann entweicht zunächst kein flüchtiger Borwasserstoff. In der Schmelze $\text{LiCl}-\text{KCl}$ beispw. entsteht nach



Lithiumborhydrid, das erst durch einen Überschuß von BCl_3 nach



zersetzt wird. Das erwartete B_2H_6 tritt daher in der zweiten Phase des Versuchs auf, was sich bei Verwendung größerer Mengen an Metallhydrid durch sein auffallend langes Ausbleiben bemerkbar macht.

Beim kontinuierlichen Verfahren muß bei Reaktionen dieser Art ein großer Überschuß des Halogenids vorhanden sein, da sich sonst der gebildete Komplex in der Schmelze verteilt, sich der weiteren Umsetzung entzieht und sich an der Anode entlädt oder dort mit dem freien Halogen reagiert.

Verläuft die Reaktion nach der ersten Art (sofortiges Entstehen des Endprodukts), dann kann durch eine geeignete Überdosierung des umzusetzenden Halogenids, bezogen auf die zur Verfügung stehenden Hydridionen, auch eine Teilhydrierung erzielt werden. Nach dieser Methode können, je nach Strömungsgeschwindigkeit z. B. des SiCl_4 , die einfachen Chlorsilane SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 und SiHCl_3 erhalten werden.

Apparatur

Soll nur hydriert werden ohne anschließende Regenerierung durch Elektrolyse, dann genügt ein Tiegel aus Eisen oder Tantal, in dem ein Salz oder Salzgemisch als Lösungsmittel erschmolzen wird. Man gibt das Alkali-(Erdalkali)-metall zu, führt dieses in das Hydrid über und leitet hierauf das Ausgangshalogenid bis zum Verbrauch des Metallhydrids durch die Schmelze. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Halogenide nicht mit dem freien Metall, sondern nur mit dessen Hydrid in Berührung kommen, da sie sonst in die Elemente Silicium bzw. Bor zerstört werden. Ferner greift das freie Alkali-(Erdalkali)-metall alle keramischen Massen und viele Metalle an, so daß der Kathodenraum geschützt werden muß. Hierfür sind Auskleidungen aus Eisen oder Tantal geeignet. Am besten ist jedoch eine durch entsprechende Kühlung bewirkte Schicht erstarrter Schmelze. Als Kühlflüssigkeit kann Woodsche

Legierung oder bei größeren Zellen Wasser verwendet werden. Praktisch genügt die Kühlung der Zone in der Nähe der Schmelzoberfläche, da sich hier das gebildete Alkali-(Erdalkali)-metall sammelt und umgesetzt wird.

Arbeitet man halbkontinuierlich, so genügt im Prinzip ein U-Rohr mit Graphitanode und keramisch geschütztem Anodenraum, sowie eine Eisenrohrkathode zum Einleiten von Wasserstoff. Hat man genügend Alkali-(Erdalkali)-metall elektrolysiert, dann trennt man den Anoden- und Kathodenraum mechanisch oder durch Kühlung der Schmelze im unteren Teil, hydriert das Metall mit Wasserstoff und setzt diesem schließlich das umzusetzende Halogenid zu. Nach Verbinden der beiden Schenkel kann der Vorgang von neuem vor sich gehen.

Das Prinzip des kontinuierlichen Verfahrens lässt sich am einfachsten an einem Doppel-U-Rohr demonstrieren. Dabei bilden die beiden äußeren Schenkel wiederum den keramisch ausgekleideten Anoden- und den durch feste Schmelze geschützten Kathodenraum. Hier kann schon während der Elektrolyse Wasserstoff eingelassen und somit das Metall zu dem gewünschten Hydrid umgesetzt werden. Die Hydrid-Ionen diffundieren oder wandern im Spannungsgefälle zur Anode. Auf diesem Wege passieren sie den mittleren Schenkel, in dem durch eine Fritte das reagierende Halogenid eingeführt und das Hydrid verbraucht wird, bevor es die Anode erreicht.

Das die Apparatur verlassende Gasgemisch aus dem Reaktionsprodukt, dem unverbrauchten Halogenid und Wasserstoff wird durch eine Intensivkühlfaule geleitet, die aus einer in einem Kühlbad verlaufenden Glasschlange, einem Flüssigkeitssammler für kondensierte Produkte und einer Kühlslange zum Nachkondensieren besteht. Das vorgereinigte Gas enthält dann nur noch Wasserstoff und das Reaktionsprodukt, das in zwei aufeinanderfolgenden, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen kondensiert wird.

Nachstehend sind als Beleg einige Versuchsergebnisse angeführt.

Versuchsergebnisse

A. Halbkontinuierliches Verfahren

(Salzschmelze Eutektikum LiCl—KCl)

I. Beispiel SiCl_4

a) Kathodenraum geöffnet. Elektrolyse 11 min bei 4 V und 32 A (entspricht ca. 1,12 g Li bei 75 proz. Stromausbeute, die vorher bestimmt wurde)		
b) Kathodenraum geschlossen Hydrieren des abgeschiedenen Metalls	15 min	15 min
c) Reaktion: Gesamtmenge des während 30 min in die Schmelze eingeleiteten SiCl_4	10,3 ml	10 ml
Nicht verbrauchtes SiCl_4	6,35 ml	8,4 ml
Umgeseztetes SiCl_4	3,95 ml	1,6 ml
Entstandene Menge SiH_4	1,18 ml	0,66 ml
Ausbeute, bezogen auf umgesetztes SiCl_4	73 %	100 %
Ausbeute, bezogen auf LiH	86 %	
d) Dampfdrucke des Reaktionsprodukts	-142,5 °C/77 Torr	-125 °C/329 Torr
	-124 °C/347 Torr	

e) Molekulargewicht	32,4	32,2
Ber. für SiH_4	32,1	
f) Bestimmung von SiH_4 nach Fritz ¹⁵⁾ : 153,0; 210,0 ml 0,25 n J_2 -Lösung (Schütteln des Gases mit GeCl_2 -Lösung u. anschließende Titration m. J_2 -Lösung)		
Gef. 0,153; 0,210 g SiH_4		
Ber. 0,151; 0,217 g SiH_4		

II. Beispiel B_2H_6

a) Kathodenraum geöffnet. Elektrolyse 10 min bei 4 V und 32 A		
b) Kathodenraum geschlossen Hydrieren des abgeschiedenen Metalls	30 min	
c) Reaktion: Gesamtmenge des in die Schmelze eingeleiteten BBr_3 [Nicht verbrauchtes BBr_3] ¹⁶⁾	4,5 ml	
Umgeseztetes BBr_3	2,3 ml	
Entstandene Menge B_2H_6	2,2 ml	
Ausbeute ¹⁸⁾ bezogen auf diese B_2H_6 -Menge	0,3 ml (am Fp bestimmt)	
d) Dampfdrucke des Reaktionsprodukts	-129,5 °C/55 Torr; -104,5 °C/360 Torr; -120,0 °C/121 Torr	
e) Molekulargewicht	27,6	
Berechnet für B_2H_6	27,7	

III. Beispiel $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

a) Kathodenraum geöffnet. Elektrolyse 20 min bei 4 V u. 32 A		
b) Kathodenraum geschlossen Hydrieren des abgeschiedenen Metalls	30 min	
c) Reaktion: Gesamtmenge des in die Schmelze eingeleiteten $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ Nicht verbrauchtes $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	10,2 ml	
Umgeseztetes $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,5 ml	
Entstandene Menge $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	9,7 ml	
Ausbeute, bezogen auf umgesetztes $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	6,5 ml (am Fp bestimmt)	
d) Dampfdrucke des Reaktionsprodukts	-96 °C/7 Torr; -78 °C/31 Torr	
e) Molekulargewicht	60,4; 60,6	
Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	60,1	

B. Kontinuierliches Verfahren

(Salzschmelze Eutektikum LiCl—KCl)

Beispiel SiH_4

a) Versuchsbedingungen ¹⁷⁾		
Dauer der Elektrolyse	2 h 10 min	2 h 45 min
Spannung/Stromstärke	4 V/8,7 A	4,3 V/9,45 A
b) Reaktion: Gesamtmenge des in die Schmelze eingeleiteten SiCl_4		
Nicht verbrauchtes SiCl_4	30 ml	30 ml
Umgeseztetes SiCl_4	23,2 ml	12,6 ml
Entstandene Menge SiH_4	6,8 ml	17,4 ml
Ausbeute, bezogen auf umgesetztes SiCl_4	88 %	97 %
Ausbeute, bezogen auf LiH	45 %	82 %
c) Dampfdrucke des Reaktionsprodukts	-145 °C/65 Torr	-153 °C/31 Torr
d) Molekulargewicht	-132 °C/182 Torr	-123 °C/410 Torr
Ber. für SiH_4	32,0	32,3

Herrn Dr. Gilette, European Research Associates Brüssel, danken wir für Gewährung eines Stipendiums.

Eingegangen am 8. August 1958 [A 900]

¹⁵⁾ G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 280, 134 [1955].

¹⁶⁾ Das als [Nicht verbrauchtes BBr_3] bezeichnete Produkt bestand hauptsächlich aus $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ und höheren Borwasserstoffen. Die Gesamtausbeute liegt daher wesentlich höher als 40 %.

¹⁷⁾ Bei beiden Versuchen wurde vor Einschalten des SiCl_4 -Stromes zunächst 30 min unter Wasserstoff-Zuführung elektrolysiert.