

Die silicatische Bindung vom Standpunkt der Elektronentheorie [*]

VON PROF. DR. W. NOLL
FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

Herrn Prof. Dr. Ulrich Hofmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von der „ungestörten“ Si—O—Si-Bindung in den Kieselsäure-Modifikationen werden die Bindungsverhältnisse in Silicaten mit polymeren Si—O—Si-Verbänden unter Berücksichtigung des induktiven Einflusses der Metall-Kationen behandelt. Grundlage für diese Diskussion sind Erfahrungen über den Einfluß verschiedener Substituenten in Organopolysiloxanen. Die Bindungen in Silicaten sind nach Richtung und Charakter unterschiedlich und bestimmt durch die Donatorstärke der Metallatome sowie durch den Kondensationsgrad des Si—O—Si-Verbandes. Es wird gezeigt, daß auf dieser Basis beispielsweise die Differenzierung der Atomabstände, die acidolytische Spaltbarkeit, die Stabilitätsbeziehungen und andere Eigenschaften der Silicate einem Verständnis nähergebracht werden können.

Einführung

Das Baumotiv der Silicate mit Polymeranionen, die Si—O—Si-(Siloxan-)Bindung, ist auch das Grundgerüst der Organopolysiloxane. So ergibt sich die interessante Situation, daß dieselbe Konfiguration von Atomen in verschiedenen Zuständen und Bindungen, im Bereich der Kristalle und Moleküle studiert werden kann. Es konnte bereits gezeigt werden, daß eine eingehendere Diskussion des vorliegenden Materials mit Bezug auf die strukturellen Verhältnisse allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzudecken vermag [1]. Diese Überlegungen werden im folgenden auf die Bindungsverhältnisse ausgedehnt.

In den Organopolysiloxanen ist die Si—O—Si-Bindung – beurteilt nach ihrer Reaktionsfähigkeit – bei weitem nicht so fest, wie man es wohl vom Standpunkt der Siliatchemie annahm. Sie kann durch Basen, Protonensäuren, Lewis-Säuren und Organometallverbindungen [3] gespalten werden. Zwischen der Reaktionsfähigkeit der Si—O—Si-Bindung in Kieselsäuren und Silicaten einerseits und in Methylpolysiloxanen andererseits dürfte indessen nur ein gradueller Unterschied bestehen: Kieselsäuren und Silicate erscheinen reaktionsträger, weil sich fast alle Abbauvorgänge an ihnen bei niedriger Temperatur als Grenzflächenreaktionen abspielen, während Methylpolysiloxane gemeinhin in homogener Phase umgesetzt werden können.

Wichtig für die Kenntnis der Bindungsverhältnisse ist das Studium des Einflusses, den Substituenten auf die Reaktivität und die physikalischen Konstanten der Si—O—Si-Bindung in Organopolysiloxanen ausüben.

[*] Nach einem Plenarvortrag auf der 39. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Tübingen am 13. Sept. 1961. Referat: Fortschr. Mineralog. 39, 354 (1961).

[1] W. Noll, Naturwissenschaften 49, 505 (1962).

[2] H. Kautsky, DAS 1028784 (25. Juni 1955).

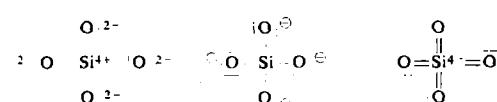
[3] R. C. Anderson u. G. J. Sleddon, DAS 1094261 (28. Sept. 1957), ICI.

Die Effekte lassen sich mit den Elektronendonator-Acceptor-Eigenschaften der Substituenten in Einklang bringen und als induktive Beeinflussungen verstehen.

Damit ergibt sich eine wertvolle Grundlage für die Diskussion der silicatischen Bindung: Auch in Silicaten muß der Charakter der Si—O—Si-Bindung durch die Metall-Kationen induktiv beeinflußt werden, und zwar umso stärker, je mehr sich die Metallatome in ihrer Elektronegativität vom Silicium unterscheiden und je mehr Metall-Kationen im Gitter enthalten sind. Die bisherige Gepflogenheit, gerade Orthosilicate zur Untersuchung der Si—O-Bindung heranzuziehen, erscheint daher unzweckmäßig. Einzig in SiO_2 -Modifikationen, die nur Si—O—Si-Bindungen enthalten, kommt der Charakter dieser Bindung „ungestört“ zur Geltung; sie sollen daher Ausgangspunkt der Betrachtung sein.

Bindung in SiO_2 -Netzwerken

Lange Zeit wurde einer von Pauling [4] entwickelten Vorstellung entsprechend die Ansicht vertreten, daß die Si—O-Bindung einem Resonanzbindungstyp entspräche, an dem eine covalente (σ -) und eine polare Grenzbindungsform beteiligt seien, (1) und (2). Aus der Elektronegativitätsdifferenz von Silicium und Sauerstoff errechnete sich für jeden Grenzbindungstyp ein Anteil von etwa 50 %.



Grenzformen der Bindung im SiO_4 -Komplex

(1) polare Form (2) covalente Form (3) Doppelbindungsform

[4] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1948; Die Natur der chemischen Bindung. 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Berl. str. 1962.

Auf dieser Basis war insbesondere die Tatsache zu verstehen, daß der Kernabstand Si—O sowohl gegenüber der Summe der Atom-, als auch gegenüber der Summe der Ionenradien erheblich verkürzt ist. Er liegt in den Gittern der SiO_2 -Modifikationen bei 1,60 Å (Tabelle 1) und sollte gesondert vom Si—O-Abstand in Silicaten diskutiert werden [5].

Tabelle 1. Si—O-Abstände [Å] in SiO_2 -Modifikationen

Modifikation	Einzelwerte	Mittelwert
Tiefquarz [7] [8]	1,61; 1,62; 1,60; 1,62 1,605	1,615 1,605
Hochquarz [9]	1,61 ₂	1,61 ₂
Tiefcristobalit [10]	1,59; 1,59	1,59
Keatit [11]	1,58; 1,59; 1,61; 1,61; 1,61; 1,61; 1,57; 1,57	1,59 ₄
Coesit [12]	1,60; 1,63; 1,61; 1,61; 1,62; 1,60; 1,62; 1,61	1,61 ₃
SiO_2 -Glas [13]	1,60 ± 0,05	1,60

Nach Schomaker und Stevenson [14] berechnet man bei Annahme des Resonanzbindungsvermögens covalent-polar mit gleichen Anteilen beider Grenzbindungsformen einen Si—O-Kernabstand von 1,67 Å. Dieser ist zwar kleiner als die Summe der Ionen- und der Atomradien, übersteigt jedoch den gemessenen Wert (Tabelle 2). Eine bessere Übereinstimmung erhält man unter der Annahme, daß zusätzlich d_π-p_π-Doppelbindungsanteile vorhanden sind [6]. Deren Beitrag ergibt sich u. a. aus

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Kernabstände Si—O [Å]

	gemessen	errechnet			
		Summe der Ionen- radien	Atom- radien	als Resonanzbindung covalent-polar	als Resonanzbindung covalent-polar- Doppelbindung
SiO_2 -Modifikationen	1,60 [15]	1,71	1,83	1,67	1,63
Methylpolysiloxane	1,64 [16]				

folgender Überlegung: In den drei Grenzformen (1) bis (3) ist die formale Ladung am Si-Atom verschieden. Sie beträgt 4+ in der polaren, 0 in der covalenten und 4- in der Doppelbindungsform. Eine aus der polaren und covalenten Grenzform 1:1 bestehende Resonanzbindung würde auf eine formale Ladung am Si-Atom von 2+ führen und ist deswegen wenig wahrscheinlich. Durch Einbeziehung der Doppelbindungs-

[5] Pauling hat die Bindung Si—O am Beispiel des isolierten SiO_4 -Komplexes behandelt, aber darauf aufmerksam gemacht, daß in Silicatgittern der Einfluß der Metallatome auf die Si—O-Bindung berücksichtigt werden müsse [6].

[6] L. Pauling, J. physic. Chem. 56, 361 (1952).

[7] P. H. Wei, Z. Kristallogr. 92, 355 (1935).

[8] F. Machatschki, Z. Kristallogr. 94, 222 (1936).

[9] J. V. Smith, Acta crystallogr. 7, 479 (1954).

[10] W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr. 92, 82 (1935).

[11] J. Shropshire, P. P. Keat u. Ph. A. Vaughan, Z. Kristallogr. 112, 409 (1959).

[12] T. Zoltai u. M. J. Buerger, Z. Kristallogr. 111, 129 (1959).

[13] J. Zarzycki, Verres et Réfractaires 11, 3 (1957).

[14] V. Schomaker u. D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 (1941).

[15] Siehe Tabelle 1.

[16] Siehe Tabelle 4.

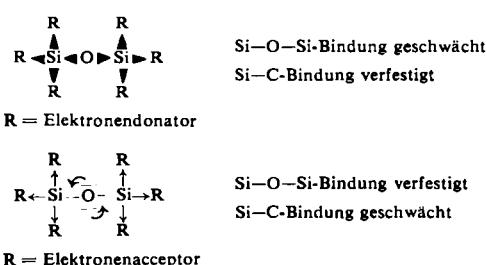
form läßt sich die formale Ladung am Si-Atom reduzieren. Sie wird Null, wenn die drei Grenzformen in gleichen Anteilen am Zustandekommen der Bindung beteiligt sind. Unter dieser Voraussetzung errechnete Pauling einen Si—O-Abstand von 1,63 Å, der dem Mittelwert aus den Messungen an SiO_2 -Modifikationen (1,60 Å) recht nahe kommt (Tabelle 2).

Eine Resonanzbindung dieses Typs gestattet auch die Deutung des Valenzwinkels der Si—O—Si-Bindung. Der Valenzwinkel am Siloxansauerstoff hat eine ausgeprägte Tendenz, sich auf 130–140° einzustellen [17]. Dieser Wert ist im Vergleich zu anderen Valenzwinkeln X—O—X groß (H—O—H: 105°, C—O—C: 110°). Zur Stabilisierung dieses großen Winkels leistet der richtungslose polare Bindungsanteil keinen Beitrag. Eine reine σ-Bindung läßt einen Winkel von 90°, eine reine Doppelbindung einen Winkel von 180° erwarten. Tatsächlich ist der gefundene Winkel etwa das arithmetische Mittel beider Werte.

Substituenteneinflüsse in Organopolysiloxanen

Je nachdem, ob die Kohlenwasserstoffreste in Organopolysiloxanen als Elektronendonatoren oder Elektronenacceptoren wirken, sind die im Schema 1 zusammengestellten Fälle denkbar.

Im IR- und Ramanspektrum lassen sich derartige Effekte beobachten. So findet man bei schrittweiser Substitution von Methylgruppen durch Chloratome [18]



Schema 1. Einfluß der Substituenten in Organopolysiloxanen auf die Festigkeit der Si—O—Si-Bindung

im Hexamethyldisiloxan (Tabelle 3) eine kräftige Verschiebung der symmetrischen Si—O—Si-Schwingung nach höheren Frequenzen. Ihre Frequenz liegt im Hexamethyldisiloxan bei 523 cm⁻¹ und erreicht im Hexachlordinosiloxan einen Wert von 722 cm⁻¹. Auch die

[17] W. Noll, Fortschr. Mineralog. 34, 63 (1956).

[18] G. K. Scholl, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1959.

asymmetrische Si—O—Si-Schwingung wird deutlich, wenn auch nicht im gleichen Ausmaß, nach höheren Frequenzen verlagert, und zwar von 1050 cm^{-1} im Hexamethyldisiloxan auf 1110 cm^{-1} im Hexachlordisiloxan.

Bei der Diskussion dieses Effektes ist zu berücksichtigen, daß Frequenzänderungen sowohl durch Veränderung der Kraftkonstanten, d. h. durch Bindungsverfestigungen oder -schwächungen, als auch durch Änderungen der Massen und der Valenzwinkel bedingt sein können. Berechnungen an einem einfachen Dreimassenmodell zeigen qualitativ, daß eine Bindungsverfestigung (Vergrößerung der Kraftkonstante) zu Frequenzerhöhungen der asymmetrischen und symmetrischen Si—O—Si-Schwingung, eine Massenvergrößerung zur Frequenzerniedrigung führt. Eine Winkelvergrößerung erniedrigt die Frequenz der symmetrischen und erhöht die Frequenz der asymmetrischen Si—O—Si-Schwingung. Die für beide Schwingungen beobachtete Frequenzerhöhung muß also durch eine kräftige Erhöhung der Kraftkonstante bedingt sein, die den entgegengesetzten Effekt der Massenvergrößerung überkompensiert. Auch der Einfluß einer eventuellen Winkelvergrößerung wird von dem der Kraftkonstanten überdeckt, wie die Frequenzerhöhung der symmetrischen Schwingung zeigt.

Werden die Methylgruppen partiell durch Halogenmethylgruppen ersetzt [19], so steigt die Frequenz der asymmetrischen Si—O—Si-Schwingung wiederum an (Tabelle 3), doch ist die Erhöhung im ganzen relativ geringfügig. Nennenswerte Unterschiede zwischen Cl- und Br-substituierten Verbindungen sind nicht zu bemerken. Die Frequenz der symmetrischen Si—O—Si-Schwingung hingegen bleibt bei den Cl-substituierten Verbindungen unverändert und verschiebt sich bei Br-Substitution sogar etwas nach kleineren Werten.

Diese Befunde lassen sich folgendermaßen deuten: Da die Halogenatome nicht direkt am Si-Atom stehen, ist ihr Einfluß auf die Si—O—Si-Bindung geringer. Dagegen fällt der Einfluß der Masseerhöhung – und einer eventuellen Winkelvergrößerung – stärker ins Gewicht. Das äußert sich in den Spektren derart, daß ν_{as} bei Chlorsubstitution nur noch schwach ansteigt; bei der symmetrischen Schwingung kompensieren sich die Effekte der Bindungsverfestigung einerseits sowie der Masse- und Winkelvergrößerung andererseits. Bei den Bromsubstitutionsprodukten überwiegt der Einfluß der Massevergrößerung, so daß hier die symmetrische Si—O—Si-Schwingung bei etwas niedrigeren Frequenzen liegt.

Im gleichen Sinne sind die Änderungen der IR- und Raman-Frequenzen der Si—O—Si-Schwingung beim Ersatz von Methylgruppen durch Phenyl, Hydroxyl oder Wasserstoff zu verstehen [20] (Tabelle 3): In allen Fällen wirkt der Substituent als Elektronenacceptor und verstärkt die Si—O—Si-Bindung, was sich in Frequenzerhöhungen von ν_s und ν_{as} bemerkbar macht. Interessant ist dabei, daß auch Wasserstoff als Substituent am Silicium diesen Einfluß hat; das stimmt mit der chemischen Erfahrung überein, daß die Si—H-Bindung hydridähnlichen Charakter besitzt.

[19] W. Simmler, Angew. Chem. 73, 761 (1961).

[20] H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 299, 78 (1959).

Wie weit bei diesen Substitutionen der Valenzwinkel Si—O—Si verändert wird, zeigt die Elektronenbeugung am Dampf oder die Röntgenstrahlbeugung am Kristallgitter. Tabelle 4 läßt erkennen, daß dieser Winkel mit bemerkenswerter Konstanz etwa zwischen 130 und 140° liegt. Im Hexahydrogendisiloxan soll der Valenzwinkel $142 \pm 4^\circ$ und im Hexachlordisiloxan $175 \pm 5^\circ$ betragen, doch sind beide Angaben im einzelnen noch nicht belegt. Der Gang dieser Zahlen liegt durchaus im Sinne der Theorie und kann als Ausdruck der Erhöhung der d_π — p_π -Bindungsanteile der Si—O—Si-Bindung unter dem Einfluß der schwach (H) und stark elektronegativen Substituenten (Cl) verstanden werden.

Tabelle 3. IR- und Ramanfrequenzen der Si—O—Si-Bindung [cm^{-1}]. L = in Lösung, S = unverdünnt

Siloxan	ν_{as}	ν_s	Raman
	IR	IR	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	1050 (L) [21]	523 (S) [21]	
	1055 (S) [22]	522 (S) [22]	519 (S) [22]
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	1070 (S, L) [20]	578 (S, L) [20]	579 (S) [20]
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	1085 (L) [18]	638 (L) [18]	634 (S) [18]
$\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$	1110 (L) [18]		722 (S) [18]
$[\text{CICH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	1069 (L) [21]	521 (S) [21]	
$[\text{CICH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	1064 (L) [21]	521 (S) [21]	
$[\text{BrCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	1069 (L) [21]	513 (S) [21]	
$\text{BrCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	1063 (L) [21]	515 (S) [21]	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$	1063 (L, S) [20]	560 (L, S) [20]	562 (S) [20]
$[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	1058 (L, S) [20]	550 (L, S) [20]	550 (S) [20]
$[\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	1073 (L) [20]	555 (L) [20]	554 (L) [20]

Tabelle 4. Kernabstände Si—O [\AA] und Valenzwinkel Si—O—Si [$^\circ$] in einigen Siloxanen

Siloxan	Lit.	Valenzwinkel Si—O—Si	Kernabstand Si—O	Methode
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	[23]	125 ± 5	$1,66 \pm 0,04$	E[V]
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	[24]	142,5	1,65	R[K]
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_8$	[25]	130 ± 10		R[K]
$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_2\text{O}_6$	[26]	130 ± 4	$1,64 \pm 0,03$	R[K]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}—\text{O}—\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	[27]	130 ± 10	$1,63 \pm 0,03$	E[V]
	[28]	131		D[F]
	[29]	137 \pm 7		E[V]
$\text{H}_3\text{Si}—\text{O}—\text{SiH}_3$	[29]	142 ± 4	$1,64 \pm 0,01$	E[V]
	[30]	144 ± 1	$1,633 \pm 0,001$	E[V]
$\text{Cl}_3\text{Si}—\text{O}—\text{SiCl}_3$	[29]	175 ± 5	$1,61 \pm 0,03$	R[K]
	[27]		$1,64 \pm 0,05$	E[V]

E = Elektronenbeugung

[V] = Dampf

R = Röntgenstrahlenbeugung

[F] = Flüssigkeit

D = Dipolmomentmessung

[K] = Kristall

Der Einfluß der Bindungsverstärkung beim Ersatz von CH_3 durch H oder Cl auf die Kernabstände (Tabelle 4) ist so klein, daß die Ausschläge an die Fehlergrenze

[21] W. Meise, unveröffentlicht.

[22] H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 61, 1088 (1957).

[23] E. H. Aggarwal u. S. H. Bauer, J. chem. Physics 18, 42 (1950).

[24] H. Steinfink, B. Post u. J. Fankuchen, Acta crystallogr. 8, 420 (1955).

[25] P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger u. B. W. Shultz, J. Amer. chem. Soc. 74, 3364 (1952).

[26] W. L. Roth u. D. Harker, Acta crystallogr. I, 34 (1948).

[27] K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi u. Y. Ueda, J. chem. Physics 18, 1414 (1950).

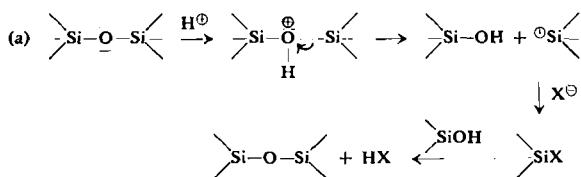
[28] H. Freiser, M. V. Eagle u. J. Speier, J. Amer. chem. Soc. 75, 2824 (1953).

[29] V. D. Fréchette: Non-Crystalline Solids. John Wiley, New York/London 1960, S. 74.

[30] D. W. J. Cruickshank, J. chem. Soc. (London) 1961, 5486.

der Messungen herankommen. Der Mittelwert aus den Kernabständen Si–O in den Methylpolysiloxanen (1,64) unterscheidet sich vom entsprechenden Wert bei den SiO₂-Modifikationen (1,60) im erwarteten Sinne: In der Vergrößerung des Abstandes beim Ersatz von Sauerstoff durch Methylgruppen kann eine Auswirkung der stärkeren Polarisierung der Si–O-Bindung durch den Elektronendonator-Substituenten geschen werden.

Am deutlichsten macht sich der Induktionseffekt der Substituenten im chemischen Verhalten der Siloxane bemerkbar. Ein besonders empfindliches Indiz für feine Unterschiede im Bindungscharakter der Siloxanbindung ist ihr Verhalten gegenüber Protonensäuren. Diese wirken in stöchiometrischen Mengen spaltend, in katalytischen Mengen dagegen (je nach Ausgangsmaterial und thermodynamischen Bedingungen) polymerisierend, depolymerisierend oder äquilibrierend.



Läßt man eine säureaktivierte Bleicherde als Katalysator in der Wärme auf Octamethyl-cyclotetrasiloxan einwirken, so wird der Ring rasch gespalten, und die Verbindung polymerisiert zu großen kettenförmigen Molekülen, was sich in einem kräftigen Anstieg der Viskosität äußert. In einem Gemisch aus Octamethyl-cyclotetrasiloxan und Octaphenyl-cyclotetrasiloxan spricht nur das erstere auf den Katalysator an. Die Phenylverbindung bleibt unverändert, ein Ausdruck für die Verfestigung der Siloxanbindung durch den elektronegativen Phenylsubstituenten. Umgekehrt wird die Phenyl-Si-Bindung wesentlich leichter durch Säure gespalten als die Methyl-Si-Bindung, ein Zeichen für die größere Polarität, die jene im Vergleich mit dieser besitzt.

Eingehend sind solche Zusammenhänge an Gemischen untersucht worden, die Octamethyl-cyclotetrasiloxan (im folgenden als D₄ [31] bezeichnet) sowie die Disiloxane

M–M	(CH ₃) ₃ Si–O–Si(CH ₃) ₃
M'–M'	BrCH ₂ (CH ₃) ₂ Si–O–Si(CH ₃) ₃
M''–M''	BrCH ₂ (CH ₃) ₂ Si–O–Si(CH ₃) ₂ CH ₂ Br
M'''–M'''	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ Si–O–Si(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl

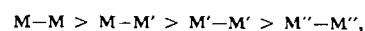
enthielten und unter der Einwirkung von säureaktivierter Bleicherde oder auch Schwefelsäure polymerisierte und äquilibriert wurden [33]. Es ergab sich, daß die Eigenpolymerisation des Octamethyl-cyclotetrasiloxans um so mehr der Aufspaltung der Disiloxane voraussetzt, je elektronegativer der Substituent am Disiloxan ist und je größer die Zahl solcher Substituenten ist. Die Reak-

[31] D = difunktionelle Siloxaneinheit, z. B. (CH₃)₂SiO. M = monofunktionelle Siloxaneinheit, z. B. (CH₃)₃SiO_{1/2}. M' und M'' = an der Organogruppe substituierte M-Einheiten, vgl. [32].

[32] W. Noll: Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

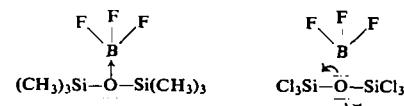
[33] W. Simmler, Makromolekulare Chem. 57, 12 (1962).

tionsfähigkeit der Siloxane gegenüber der Protonensäure nimmt in der Reihenfolge



ab, und in der gleichen Richtung nehmen die d_π-p_π- und covalenten Bindungsanteile der Si–O–Si-Bindung unter dem Einfluß elektronegativer Substituenten zu.

Auch die Reaktionsfähigkeit der Siloxane gegenüber Lewis-Säuren hängt von der Substitution ab: Hexamethyldisiloxan wird leicht durch Bor trifluorid gespalten, Hexachlordinosiloxan reagiert nicht [34]; das bedeutet, daß im Hexachlordinosiloxan die Elektronendonator-Eigenschaften des Sauerstoffes nicht mehr für die Anlagerung des BF₃ ausreichen:



Eine Aminomethylgruppe wirkt als kräftiger Elektronendonator auf die Si–O–Si-Bindung. Daß demzufolge die Si–O–Si-Bindung in einem Aminomethyldisiloxan stark polarisiert ist, kann aus der Tatsache erschlossen werden, daß es nicht gelang, Bis-(aminomethyl)-tetramethyl-disiloxan aus Bis-(chlormethyl)-tetramethyl-disiloxan und Ammoniak zu gewinnen [35]. Lediglich die Darstellung von NH₂CH₂(CH₃)₂Si–O–Si(CH₃)₃ war auf diesem Wege möglich [36], ebenso gelang die Synthese von Viererringen, die drei Dimethylsiloxan-Einheiten und eine Aminomethyl-methylsiloxan-Einheit enthalten [36]. Diese Siloxane neigen jedoch schon bei Raumtemperatur in ungewöhnlichem Maße zu molekularen Umgruppierungen. Auch hierin drückt sich also die starke Polarisierung der Si–O–Si-Bindung in der Nachbarschaft einer Aminomethylgruppe aus.

Der Einfluß von Kationen in Silicatgittern

Die Elektronegativität der in Silicaten gebundenen Metallatome M ist fast stets kleiner als die des Siliciums (Tabelle 5). Sie wirken also in Vergleich zu diesem als Elektronendonatoren.

Tabelle 5. Elektronegativitäten

O	3,5	Ca	1,0
Fe(III)	1,9	Li	1,0
Si	1,8	Na	0,9
Fe(II)	1,8	K	0,8
Al	1,5	Cs	0,7
Mg	1,2		

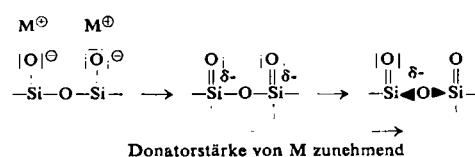
Ein M-Atom mit Donatoreigenschaften polarisiert die O–M-Bindung; der durch das Donatoratom ausgeübte Elektronendruck wirkt sich auf die Bindung Si–O(→M) so aus, daß die covalenten und Doppelbindungsanteile erhöht werden (Schema 2). In der Bindung Si–O(→ Si) werden die polaren Anteile vermehrt. Diese Effekte müs-

[34] H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 299, 149 (1959).

[35] I. E. Noll, J. L. Speier u. B. F. Daubert, J. Amer. chem. Soc. 73, 3867 (1951).

[36] P. D. George u. J. R. Elliott, J. Amer. chem. Soc. 77, 3493 (1955).

sen umso stärker in Erscheinung treten, je mehr sich die Elektronegativität der in das Silicat eingebauten M-Atome von der des Siliciums unterscheidet.



Schema 2. Einfluß von M-Atomen auf den Bindungscharakter $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{M})$ und $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{Si})$

Die Richtigkeit dieser Überlegungen könnte man an Hand von IR-Spektren prüfen. Das bisher vorliegende Material genügt jedoch noch nicht (vgl. z. B. [37]). Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen an Alkalisisilicatgläsern ist geschlossen worden, daß die Kraftkonstante der Bindung $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{M})$ – in Übereinstimmung mit der Theorie – größer ist als die der Bindung $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{Si})$ [38].

Unterschiede in der Bindungsart sollten sich ferner in den Kernabständen bemerkbar machen, derart, daß die Abstände $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{M})$ in Silicaten mit starken Elektronendonator-Atomen kleiner als die Abstände $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{Si})$ sind.

Diese Frage kann nur durch eine Statistik ausgewählter Daten geklärt werden; denn die zu erwartenden Unterschiede sind klein und fallen in den Bereich der Fehlertoleranzen der Abstandsbestimmungen. Ferner müssen Silicate ausgewählt werden, deren Polymeranionen frei von oder doch mindestens arm an Aluminiumatomen sind, die Si diadoch im Koordinationstetraeder vertreten und die Abstände beeinflussen. In diesem Sinne sind einige Daten, vornehmlich aus Strukturuntersuchungen jüngerer Zeit, in Tabelle 6 zusammengestellt worden.

In der Tat lassen die Werte der Tabelle 6 einen Unterschied in den Mittelwerten der Abstände $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{Si})$ und $\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{M})$ erkennen in dem Sinne, daß erstere größer als letztere sind. Die Unterschiede hängen offensichtlich mit den Elektronegativitäten der Metallatome zusammen: Sie sind besonders groß in Gittern, die starke Elektronendonatoren, wie Li, Na, Ca oder Ba enthalten und werden kleiner beim Übergang zu Gittern mit schwachen Elektronendonatoren, so daß z. B. beim Cummingtonit kaum noch eine Differenz zu bemerken ist. Als Gesamtmittel ergibt sich für

$$\begin{aligned}\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{Si}): & 1,644 \text{ \AA} \\ \text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{M}): & 1,583 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Dagegen ist in SiO_2 -Modifikationen (Tabelle 1)

$$\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{Si}): 1,604 \text{ \AA}$$

Tabelle 6. Abstände $\text{Si}-\text{O}$ in Silicatgittern [\AA]

		$\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{Si})$	Mittel	$\text{Si}-\text{O}(\rightarrow \text{M})$	Mittel
Tilleyit	$\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7]/(\text{CO}_3)_2$ [39]	1,655; 1,655 ± 0,04	1,655	1,580; 1,620 1,595 ± 0,02	1,600
Natriummetasilicat	$\text{Na}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]$ [40]	1,68; 1,67	1,675	1,57	1,57
Enstatit	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ [41]	1,59; 1,59 1,63; 1,59	1,60	1,54; 1,54 1,53; 1,60	1,55
Klinoenstatit	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ [42]	1,67; 1,63 ± 0,05	1,65	1,65; 1,61 ± 0,05	1,63
Diopsid	$\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ [43] [42]	1,60; 1,64 1,60; 1,65 ± 0,05	1,62 1,625	1,57; 1,62 1,56; 1,59 ± 0,05	1,595 1,575
Pigeonit	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ [42]	1,69; 1,59 ± 0,05	1,64	1,62; 1,55 ± 0,05	1,585
Cummingtonit	$(\text{Fe}, \text{Mg})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}/\text{OH}]_2$ [44]	1,61 ₁ ; 1,64 ₂ 1,61 ₉ ; 1,64 ₆ 1,63 ₈ ± 0,02	1,633	1,63 ₁ ; 1,62 ₇ 1,61 ₇ ± 0,02	1,625
Krokydolith	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{3-4} \text{Mg}_6\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{3-4} [\text{Si}_{16}\text{O}_{44}/(\text{OH})_4]$ [45]	1,65–1,66	1,655	1,59–1,60	1,595
Aktinolith	$\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_{10}[\text{Si}_{16}\text{O}_{44}/(\text{OH})_2/\text{O}_2]$ [46]	1,67	1,67	1,60	1,60
Lithiumdisilikat	$\text{Li}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ [47]	1,67; 1,66; 1,69 1,57; 1,67; 1,66	1,65	1,56; 1,57	1,565
β -Natriumdisilikat	$\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ [48]	1,63; 1,62; 1,65 1,65; 1,64; 1,65	1,64	1,50; 1,52	1,51
Sanbornit	$\text{Ba}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ [49]	1,68; 1,64; 1,65	1,66	1,60	1,60

- [37] B. D. Saksena, Trans. Faraday Soc. 57, 242 (1961).
- [38] J. Zarzycki u. F. Naudin, Verres et Réfractaires 1960, 113.
- [39] J. V. Smith, Acta crystallogr. 6, 9 (1953).
- [40] A. Grund u. M. M. Pizy, Acta crystallogr. 5, 837 (1952).
- [41] B. E. Warren u. D. I. Modell, Z. Kristallogr. 75, 1 (1930).
- [42] N. Morimoto, D. E. Appleman u. H. T. Evans, Z. Kristallogr. 114, 138 (1960).
- [43] B. E. Warren u. W. L. Bragg, Z. Kristallogr. 69, 168 (1928).
- [44] S. Ghose, Acta crystallogr. 14, 622 (1961).
- [45] E. J. W. Whittaker, Acta crystallogr. 2, 312 (1949).
- [46] J. Zussman, Acta crystallogr. 8, 301 (1955).
- [47] F. Liebau, Acta crystallogr. 14, 389 (1961).
- [48] A. Grund, Bull. Soc. franç. Min ralog. Cristallogr. 77, 775 (1954).
- [49] R. M. Douglass, Amer. Mineralogist 43, 517 (1958).

Induktionseffekte, die in Silicatgittern auf die Kernabstände nur einen sehr geringen Einfluß haben, sollten in Gittern mit Polymerverbänden anderer Elemente (Phosphate, Arsenate, Sulfate), in denen Bindungen mit starkerem Doppelbindungsanteil vorliegen, kräftiger zur Geltung kommen. Die Doppelbindungsanteile in der P–O- und S–O-Bindung sind im Vergleich mit denen der Si–O-Bindung wie folgt abzuschätzen [6]:

Si–O	32 %
P–O	44 %
S–O	54 %

Entsprechend groß sind die Unterschiede in den Abständen der P–O-, As–O- und S–O-Bindung in den Richtungen (\rightarrow M) und (\rightarrow P, As, S) (Tabelle 7).

Tabelle 7. Abstände P–O, As–O, S–O (X –O) in Phosphat-, Arsenat- und Sulfat-Gittern [Å]

	X–O(\rightarrow X)	Mittel	X–O(\rightarrow M)	Mittel
RbPO ₃ [50]	1,62 ₁ ; 1,62 ₄	1,62 ₂	1,47 ₄ ; 1,43 ₈	1,45 ₆
LiAsO ₃ [51]	1,73; 1,81	1,77	1,60; 1,60	1,60
NaAsO ₃ [52]	1,76; 1,76 1,77; 1,79	1,77	1,67; 1,67 1,67; 1,67	1,67
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10 H ₂ O [53]	1,63	1,63	1,47	1,47
Na ₅ P ₃ O ₁₀ [54]	I 1,62; 1,66 II 1,61; 1,68 ± 0,03	1,64 1,65	1,52; 1,45; 1,49 1,49; 1,49 1,50 ± 0,03	1,49 1,49
(NH ₄) ₄ P ₄ O ₁₂ [55]	1,63; 1,59	1,61	1,51; 1,44; 1,48	1,48
K ₂ S ₂ O ₇ [56]	1,645 ± 0,005	1,645	1,438; 1,428 1,447 ± 0,007	1,438

Nach den hier beschriebenen Ergebnissen darf bezweifelt werden, daß es richtig ist, von einem charakteristischen Kernabstand Si–O in Silicaten und Kieselsäuren zu sprechen, für den bisher ein Mittelwert von 1,60 Å angegeben wurde [57]. Mindestens sollte der Wert für die SiO₄-Modifikationen von denen für die Silicate getrennt werden. Ebenso unrichtig dürfte es sein, im Bereich der Silicate einen und nur einen charakteristischen Kernabstand Si–O zu suchen. Denn die Länge dieses Abstandes hängt von der Art der im Gitter gebundenen Metallatome und voraussichtlich – was weitere sehr genaue Kernabstandsmessungen belegen müßten – von der Zahl der Metallatome je Si-Atom, mit anderen Worten vom Kondensationsgrad des Siloxanverbandes ab.

Weit weniger aussichtsreich als bei den Siloxanen erscheint es, den Einfluß von Elektronendonatoren auf den Valenzwinkel Si–O–Si in Silicatgittern zu diskutieren, da er hier stärker schwankt [17]. Zwar ist die untere Grenze etwa 130°, doch beobachtet man auch größere Winkel [58], die eher an bestimmte Gittertypen als an deren Gehalt an bestimmten Kationen gebunden zu sein scheinen. Der bisher größte Winkel von 164° tritt in einem Sorosilikat mit Si₂O₇-Anionen auf. Besonderes Interesse verdient die Frage, wie weit die induktive Beeinflussung der Bindungsverhältnisse in den Silicatgittern durch Metallatome sich auch im chemischen Verhalten bemerkbar macht. Leider ist die acidolytische Spaltung von Silicaten bislang nur in wenigen Fällen quantitativ untersucht worden. Die mehr qualitativen Angaben der älteren mineralchemischen Literatur liefern keine brauchbare Diskussionsgrundlage.

Halbquantitativ hat Weitz [59] die Einwirkung von schwachen Säuren – meist Essigsäure – auf Silicatminerale mit verschiedener Anionenstruktur untersucht. Mit einem Molybdänwolframsäure-Farbtest wurde ermittelt, ob und in welchen Anteilen Ortho-

- [50] D. E. C. Corbridge, Acta crystallogr. 9, 308 (1956).
- [51] W. Hilmer u. K. Dornberger-Schiff, Acta crystallogr. 9, 87 (1956).
- [52] F. Liebau, Acta crystallogr. 9, 811 (1956).
- [53] D. M. MacArthur u. C. A. Beevers, Acta crystallogr. 10, 428 (1957).
- [54] D. E. C. Corbridge, Acta crystallogr. 13, 263 (1960).
- [55] C. Romers, J. A. A. Ketelaar u. C. H. MacGillavry, Acta crystallogr. 4, 114 (1951).
- [56] H. Lynton u. M. R. Truter, J. chem. Soc. (London) 1960, 5112.
- [57] J. V. Smith, Acta crystallogr. 7, 479 (1954).
- [58] F. Liebau, Acta crystallogr. 14, 1103 (1961).
- [59] E. Weitz, H. Franck u. M. Schuchard, Chemiker-Ztg. 74, 256 (1950).

(Mono-)Kieselsäure, niedermolekulare Oligokieselsäuren oder höhermolekulare Polykieselsäuren gebildet wurden. Die Ergebnisse lassen also auf die relative Abbaugeschwindigkeit einiger Silicatminerale schließen (Tabelle 8). Im Zusammenhang mit der hier entwickelten Theorie erscheint folgendes bemerkenswert: Wollastonit und Hypersthen sind Kettensilicate, die sich, abgesehen von der Periode der $[SiO_3]^{2n-}$ -Ketten, dadurch unterscheiden, daß Wollastonit mit seinen Calcium-Ionen stärkere Elektronendonatoren enthält als das Mg–Fe²⁺-Silicat Hypersthen. Im Gitter des Wollastonits sollte also die Si–O–Si-Bindung stärker polaren Charakter haben und damit leichter acidolytisch zu spalten sein als in dem des Hypersthens. In der Tat wurde beobachtet, daß unter gleichen Bedingungen im Säureextrakt des Wollastonits nur niedermolekulare und monomere Kieselsäure auftritt, während der des Hypersthens noch Polykieselsäure enthält.

Tabelle 8. Acidolytische Spaltung einiger Silicate [59]

Silicat	Spaltung ergibt		
	Mono-kieselsäure	Oligo-kieselsäure	Poly-kieselsäure
Olivin	+		
Granat	+		
Hemimorphit	+	+	
Wollastonit	(+)	+	
Hypersthen	+	+	+
Oligoklas	+	+	(+)
Leucit	+	+	+

Beim Übergang von Kettensilicaten zu Raumnetzstrukturen, wie denen von Oligoklas und Leucit, überlagert sich dem Einfluß der Metallatome die Polarisierung des Anionennetzwerkes durch den diadochen Teilersatz von Si durch Al. Dieser Effekt ist offenbar sehr stark. Denn sowohl Oligoklas als auch Leucit liefern bei der Acidolyse neben Polykieselsäure auch Oligo- und Monokieselsäure, werden also relativ schnell abgebaut, ohne daß die unterschiedlichen Donatoreigenschaften von K und Na bemerkbar würden. Auch die alte mineralchemische Erfahrung, daß die Säurezersetzung der Plagioklase mit steigendem Al-Gehalt zunimmt und größer als die der Kalifeldspäte ist, zeigt den starken Einfluß, den die Substitution von Si durch Al im Anionenverband hat. Ein weiteres Beispiel ist die ebenfalls seit langem bekannte Tatsache, daß gemeine Augite, in denen $[(Si,Al)_2O_6]$ -Ketten vorliegen, durch Säuren wesentlich leichter gespalten werden als Enstatit $Mg_2[Si_2O_6]$. Besonders eindrucksvoll aber sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen über den Säureabbau von Kalifeldspäten [60, 61], aus denen hervorgeht, daß entgegen früherer Anschauung durch Säuren nicht nur die Kalium-Ionen aus den Gittern herausgelöst werden, sondern auch das $[(Si,Al)_2O_6]$ -Netzwerk relativ leicht abgebaut wird, und daß in den Extraktten extrem niedermolekulare Kieselsäure zu finden ist. Beides, die leichte heterolytische Spaltbarkeit des Silicat-Anionengerüstes und der hohe Dispersitätsgrad der gelösten Kieselsäure, ist das Ergebnis einer relativ starken Polarität der (Si,Al)-O–Si-Bindung im Feldspatgitter.

[60] C. W. Correns, Naturwissenschaften 28, 369 (1940).

[61] C. W. Correns u. W. v. Engelhardt, Chem. d. Erde 12, 1 (1938).

Magmatische Kristallisationsfolge vom Standpunkt der Elektronentheorie

Die Ausscheidungsfolge der Mineralien aus silicatischen Schmelzflüssen ist thermodynamisch gesehen dadurch bedingt, daß sich jeweils diejenigen Phasen bilden, die ein Maximum an freier Energie haben.

Eine Diskussion dieser Ausscheidungsfolge vom Standpunkt der Bindungsarten und -kräfte [62] geht davon aus, daß die Si–O(→ Si)-Bindung in SiO_2 -Modifikationen am stabilsten ist, in Gittern also, in denen sie nicht induktiv durch Fremdatome beeinflußt wird und sich zu etwa gleichen Anteilen aus einer polaren, einer covalenten und einer Doppelbindungsform zusammensetzt. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß der Einbau von Metallatomen M die Stabilität mindert, und zwar um so mehr, je stärkere Elektronendonatoren diese sind und je größer die Zahl der eingebauten M-Atome bezogen auf Si ist.

Im Verlauf der magmatischen Kristallisation nimmt die Dimensionszahl [*] der Anionen-Tetraederverbände in den ausgeschiedenen Kristallphasen zu, und zwar in der Reihenfolge Neso- → Ino- → Phyllo- → Tektosilicate. Das bedeutet, daß im Nesosilicat mit isolierten SiO_4 -Tetraederanionen nur Si–O(→ M)-Bindungen, im SiO_2 nur Si–O(→ Si)-Bindungen vorkommen und daß dazwischen der Anteil der Si–O(→ Si)-Bindung von den Neso- zu den Tektosilicaten wächst. Mit steigender Dimensionszahl des Anions durchlaufen die Metallkationen – im großen und ganzen – die Reihe Mg, Fe → Na, Ca → K. Dies ist ein Übergang von stärker zu schwächer elektronegativen Atomarten und bedeutet eine Zunahme der Elektronendonator-Eigenschaften der Metallatome.

Diese Parallele zwischen der Dimensionszahl der Anionengerüste und den Donatoreigenschaften der Metallatome ist wie folgt zu verstehen: In den ersten Stadien der Kristallisation, in denen sich entsprechend dem Si/O-Verhältnis der Schmelze zunächst kleine Anionen bilden, d. h. SiO_4 -Tetraeder-Gruppierungen, in denen keine oder nur wenige Si–O–Si-Bindungen vorhanden sind, werden diejenigen Metallatome bevorzugt in die ausgeschiedenen Kristallphasen eingebaut, die schwache Elektronendonatoren sind und demgemäß die Si–O–Si-Bindung wenig polarisieren; das sind unter den Hauptelementen natürlicher Magmen vorzugsweise Mg und Fe. Mit zunehmender Dimensionszahl der Anionenkomplexe steigt die Aufnahmefähigkeit der Gitter auch für stärkere Elektronendonatoren, da deren induktiver Einfluß auf die Si–O–Si-Bindung umso schwächer wird, je stärker das Anion vernetzt ist, je weniger M-Atome also je Si-Atom vorhanden sind: In die Inosilicate kann zusätzlich zum Mg und Fe nun auch Ca oder zum Teil Na eingebaut werden, in den Phyllosilicaten treten diese Atomarten,

dazu bereits K immer stärker in den Vordergrund. In den Tektosilicaten schließlich sind die Anionenverbände so stark vernetzt, daß auch bei partieller Substitution von Si durch Al die Aufnahmefähigkeit für M-Atome nur gering ist; damit kann nun auch eine Bindung mit relativ starken Elektronendonatoren eingegangen werden, wie K oder gar Cs. Das einzige in der Natur bekannte Cäsiumsilicat, Pollucit, ist ein Tektosilicat.

Bei der Kristallisation natürlicher silicatischer Magmen bilden sich die kristallisierten Phasen also in einer Reihenfolge, die durch geringstmögliche induktive Schwächung der Si–O–Si-Bindung durch die aufgenommenen Metallatome gekennzeichnet ist.

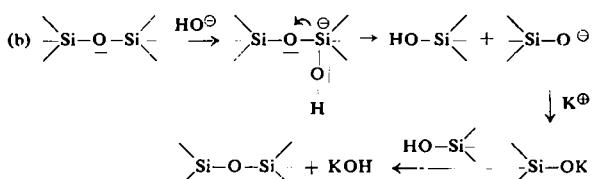
Silicat-Anionen in Schmelzen

Nach einer von Bockris und Mitarbeitern entwickelten Theorie [63] liegen in Silicatschmelzen bei gegebenem Si/O-Verhältnis jeweils Anionen mit diskreter, aus einzelnen Ringen oder kondensierten Ringsystemen bestehender Struktur vor („discrete anion structures“). Dieser Vorstellung steht aber die Erfahrung entgegen, daß aus Silicatschmelzen mit Si/O-Verhältnissen zwischen 1:3 und 1:2 Silicatkristalle mit Anionengruppierungen verschiedener Dimensionszahl kristallisieren können. Die Statistik über die in der Natur vorkommenden Minerale besagt, daß Silicatkristalle mit Anionen höherer Dimensionszahlen wesentlich häufiger sind als solche mit niedriger Dimensionszahl (*zweites Auswahlprinzip* [1]).

Dieser Tatsache wird man nur mit einer Theorie gerecht werden können, die sich nicht starr an die ausschließliche Existenz bestimmter Anionen-Konfigurationen in der Schmelze bindet. Sie läßt sich in Anlehnung an Erfahrungen der Methylpolysiloxan-Chemie entwickeln und elektronentheoretisch begründen, wenn man flüssige Organopolysiloxane (in einer Abwandlung der Goldschmidtschen Begriffsbestimmung) als abgeschwächte Modelle von Silicatschmelzen ansieht. Dann sollten auch in diesen die Si–O–Si-Bindungen unter der Einwirkung von Basen gespalten und umgruppiert werden können.

Solche Reaktionen, deren Ergebnis dem der sauer katalysierten Umgruppierung [Gl. (a)] entspricht, werden durch nucleophile Anlagerung von Basensauerstoff an ein Si-Atom eingeleitet und verlaufen in Methylpolysiloxanen bei Verwendung von KOH nach Gl. (b) oder mit Kaliumdimethylsiliconat als Katalysator nach Gl. (c).

Enthalten also Silicatschmelzen in den Bindungen Si–O(→ M) genügend „basische“ Sauerstoffatome oder

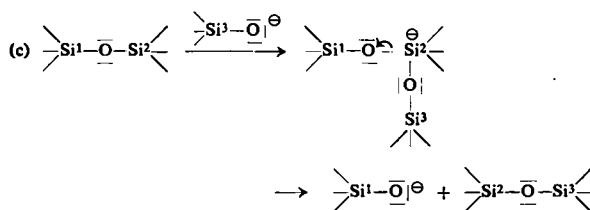


[63] J. O'M. Bockris: Modern Aspects of Electrochemistry. Butterworths, London 1959, S. 243ff.

[62] Vgl. auch H. Ramberg, J. Geology 60, 331 (1952).

[*] Die Dimensionszahl gibt an, in wievielen Raumkoordinaten der Tetraederverband unendlich ausgebildet ist. Nulldimensional: Neso-, Soro- und Cyclosilicate; eindimensional: Inosilicate; zweidimensional: Phyllosilicate; dreidimensional: Tektosilicate; vgl. [1].

M-Atome, die in Bezug auf Si Elektronendonatoren sind, so finden in ihnen durch ständiges Öffnen und Schließen von Si—O—Si-Bindungen Umgruppierungsreaktionen statt. Sie führen dazu, daß sich bei gegeben-



nem Si/O-Verhältnis *Verteilungsgleichgewichte zwischen Anionenverbänden verschiedener Strukturen* einstellen, wobei der Anteil eines jeden Strukturtyps von der Art der in der Schmelze enthaltenen Kationen, von der Temperatur und vom Druck abhängt. Beim Abkühlen der Schmelze und bei der Ausscheidung einer kristallisierten Phase wird dann unter ständiger Neueinstellung des Verteilungsgleichgewichtes der Schmelze derjenige

Anionentyp entzogen, der die unter den gegebenen Bedingungen stabile Kristallphase liefert.

Speziell in Metasilicatschmelzen mit dem Verhältnis Si:O = 1:3 sind Gleichgewichte zwischen Ring- und Kettenstrukturen möglich. Wenn bei der Kristallisation dieser Schmelzen vorwiegend Phasen mit Kettenstrukturen entstehen (zweites Auswahlprinzip), so kann auch dies wieder in Analogie zu den Erfahrungen über die Gleichgewichtslagen in flüssigen Methylpolysiloxanen gesetzt werden, die besagen, daß bei niedrigen Temperaturen die Tendenz zum Aufbau von Si—O—Si-Verbänden mit der höchstmöglichen Dimensionszahl überwiegt.

Der Verfasser dankt für wertvolle und anregende Diskussionen im Zusammenhang mit der IR-Spektroskopie substituierter Methylpolysiloxane den Herren Dr. W. Simmler und Dr. W. Meise, Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Eingegangen am 30. Oktober 1962 [A 262]

Reaktionen des Graphits mit Metallchloriden

von PROF. DR. W. RÜDORFF, DR. E. STUMPP, DR. W. SPRIESSLER und DR. F. W. SIECKE
ANORGANISCH-ANALYTISCHES LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

Herrn Prof. Dr. Ulrich Hofmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Graphit reagiert mit einer größeren Zahl von wasserfreien Metallchloriden unter Bildung von Einlagerungsverbindungen. Im Rahmen eines Überblicks werden neuere Ergebnisse über die Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen sowie über ihre magnetischen und katalytischen Eigenschaften mitgeteilt.

1. Systematik der Graphitverbindungen

Graphit reagiert mit zahlreichen Elementen und Verbindungen unter Bildung von Graphitverbindungen [1a–c]. Am längsten bekannt ist das Graphitoxyd mit der „Idealformel“ $C_8O_2(OH)_2$, auch Graphitsäure genannt. Mit Fluor erhält man je nach den Reaktionsbedingungen entweder das farblose Kohlenstoffmonofluorid, $(CF)_x$, oder eine fluorärmere, schwarze Verbindung $(C_4F)_x$. Brom gibt bei Zimmertemperatur den Bromgraphit, $C_{16}Br_2$, und Chlor bei tiefer Temperatur eine entsprechende Chlorverbindung. Mit Kalium, Rubidium und Cäsium entstehen die pyrophenen Alkaligraphitverbindungen C_8Me , $C_{24}Me$ usw. In Gegenwart von flüssigem Ammoniak reagieren auch Lithium, Na-

trium, die Erdalkalimetalle Beryllium [2] bis Barium sowie Europium [2]. Oxydiert man Graphit in Gegenwart von starken Säuren, so entstehen die blauen Graphitsalze, beispielsweise das Graphithydrogensulfat $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$. Besonders zahlreich sind die Umsetzungen zwischen Graphit und Metallhalogeniden, besonders Metallchloriden.

Diese Aufzählung zeigt die überraschend vielseitige Reaktionsfähigkeit des Graphits, und es drängt sich die Frage auf, wieso der Graphit mit so verschiedenartigen Partnern reagieren kann.

Röntgenographische Strukturbestimmungen an Graphitverbindungen und die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, Halleffekt [1b], Magnetismus u. a., haben zu einem tieferen Einblick in

[1] Neuere zusammenfassende Arbeiten über Graphitverbindungen: [a] W. Rüdorff, Advances inorg. Chem. Radiochem. 1, 224 (1959). – [b] G. R. Hennig, Progress inorg. Chem. 1, 125 (1959). – [c] R. C. Croft, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 14, 1 (1960).

[2] W. Ostertag, unveröffentlicht.