

Verbrennungswärmen und Bildungsenthalpien von SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 und $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$

Von Prof. Dr. F. Fehér, Dr. G. Jansen und
Dipl.-Chem. H. Rohmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

Wir interessierten uns für die Bildungsenthalpien von Silanen. Da bisher [1, 2] nur erheblich voneinander abweichende Werte für Monosilan und nur ein Wert für Disilan [2] vorlagen, entschlossen wir uns zu einer auch methodisch neuen Bestimmung über die Verbrennungswärmen, wobei die von Fehér, Kuhlboersch und Luleich [3] angegebene neue Arbeitstechnik hier zur Reindarstellung und Handhabung von SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 und $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ (frei von *i*-Tetrasilan) angewendet wurde. Das Ergebnis der Messungen am *i*-Tetrasilan wird später veröffentlicht.

Für das leicht kondensierbare Disilan und das flüssige Tri- und *n*-Tetrasilan eignete sich die Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe [4]. Dagegen konnte SiH_4 wegen seines $K_p = -111,6^\circ\text{C}$ nur in einer speziell konstruierten Brennkammer bei konstantem Druck verbrannt werden [5]. Diese Methode ließ sich auch auf das Disilan anwenden.

Tabelle 1 zeigt die Verbrennungswärmen (W_p) bei 20°C und die daraus berechneten Bildungsenthalpien (W_B) der Silane bei 20°C .

Tabelle 1. Verbrennungswärmen (W_p) und Bildungsenthalpien (W_B) der Silane bei 20°C

Silan	$W_p[\text{kcal/Mol}]$	Aggregatzustand	$W_B[\text{kcal/Mol}]$	Aggregatzustand
SiH_4	$-325,2 \pm 1,2$	g	$-11,3$	g
Si_2H_6	$-575,3 \pm 0,5$	fl	$-36,2$	g
Si_3H_8	$-835,1 \pm 0,7$	fl	$-54,4$	fl
$n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$	$-1092,4$	fl	$-70,8$	fl

Bei der Bombenreaktion entstand $\alpha\text{-SiO}_2$, während die Brennkammerreaktion amorphes SiO_2 lieferte. Der für die Berechnung der Bildungsenthalpie des SiH_4 wichtige Enthalpieunterschied beider SiO_2 -Formen wurde aus der Verbrennung des Disilans in der kalorimetrischen Bombe ($W_p = -575,3 \text{ kcal/Mol}$) und in der Brennkammer ($W_p = -568,9 \text{ kcal/Mol}$) unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme ($5,0 \text{ kcal/Mol}$) zu $-5,7 \text{ kcal/Mol}$ ermittelt.

Eingegangen am 15. Juli 1963 [Z 554]

[1] M. J. Ogier, Ann. Chim. Phys. [5] 20, 25, 37 (1880); H. v. Warthenberg, Z. anorg. allg. Chem. 79, 71 (1913); E. O. Brimm u. H. M. Humphreys, J. physic. Chem. 61, 829 (1957).

[2] S. R. Gunn u. L. G. Green, J. physic. Chem. 65, 779 (1961).

[3] F. Fehér, G. Kuhlboersch u. H. Luleich, Z. anorg. allg. Chem. 303, 294 (1960).

[4] G. Jansen, Dissertation, Universität Köln 1960.

[5] H. Rohmer, Diplomarbeit, Universität Köln 1963.

Zur Kenntnis von funktionellen Si-Heterocyclen

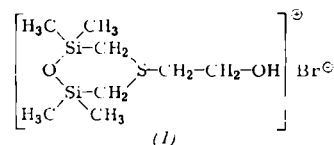
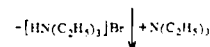
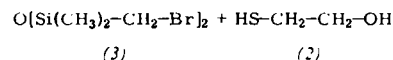
5. Mitteilung [1]: 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-4-(β -hydroxyäthyl)-1.4-oxathianoniumbromid

Von Dr. W. Simmler

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen
Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium

Durch Umsetzung von Brommethyl-dimethyl-chlor-silan mit Mercaptoäthanol (2) und Triäthylamin als Halogenwasserstoff-Acceptor ist 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-4-(β -hydroxyäthyl)-1.4-oxathianoniumbromid (1) in einer komplizierten Reaktion [2] neben 1.4-Dithian bereits zugänglich geworden. Übersichtlicher, aber präparativ schwieriger wegen des aus-

fallenden NH_4Br entsteht (1) aus äquimolaren Mengen 1.3-Bisbrommethyl-tetramethyl-disiloxan (3) mit (2) und Triäthylamin [3]:



Interessanterweise kann (1) in glatter Reaktion auch in Abwesenheit eines HBr-Acceptors hergestellt werden. Man löst (3) und (2) im Molverhältnis von etwa 1:4 in einer (3) gleichen Gewichtsmenge Äthanol und läßt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach wenigen Tagen kristallisiert (1) in kräftigen, farblosen Platten aus. Nach 10 Tagen liegt die Ausbeute an Primärkristallen um 58%; aus der Mutterlauge lassen sich durch Abziehen des Äthanol bei $30^\circ\text{C}/10$ Torr weitere 16% isolieren. Die Kristalle sind nach Waschen mit kaltem Äthanol und Äther bereits analysenrein.

Das mit dem Varian-Gerät A 60 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [4] zeigt folgende ppm-Werte:

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si-CH}_2\text{-S}$	$\text{S-CH}_2\text{-C}$	$\text{C-CH}_2\text{-O}$	C-OH
0,6	3,0	3,8	4,3	H/D-Austausch

Das Spektrum stimmt mit den Spektren von Proben, die nach [2] und [3] hergestellt wurden, völlig überein.

Eingegangen am 25. Juli 1963 [Z 548]

[1] 4. Mitteilung: W. Simmler et al., Chem. Ber. 96, 1495 (1963).

[2] W. Simmler, Chem. Ber. 96, 349 (1963).

[3] Dtsch. Pat. Anm. F 37208 / IVd/39c (30.6.1962) Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: W. Simmler u. H. Niederprüm.

[4] Dr. H. Walz danke ich sehr herzlich für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Neue Synthese cyclischer Phosphoniumsalze

Von Dr. G. Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die Spaltung von Tetraphenyl-monoalkyl-bisphosphoniumsalzen [1, 2] zu Diphenylalkylphosphinen oder den sich daraus bildenden Phosphoniumsalzen eignet sich – weil Tetraphenylbiphosphin (2) [3] leicht zugänglich ist und einfach gehandhabt werden kann – besser zur Synthese cyclischer Phosphoniumsalze als ältere Verfahren [4, 5]. Begünstigt durch den Nachbargruppen-Effekt entsteht bei der Spaltung von (3) nahezu ausschließlich (4).

