

Glasbestandteile gemacht hat. Eine Kritik seiner Ansichten ist daher gegenstandslos.

Versucht man, die mit Sicherheit bekannten Einzelheiten der Glasstruktur zusammenzustellen und die Aussagemöglichkeiten der Untersuchungsverfahren sorgfältig zu prüfen, so stellt sich sehr rasch heraus, daß die Beweiskraft der bisher erhaltenen Resultate weit überschätzt wurde. Beispielsweise gestattet eine röntgenographische Strukturanalyse nicht, die Koordinationszahl des Si im Kieselglas genauer als „3 bis 5“ festzulegen. Andere Verfahren sind ähnlich unsicher, mit Ausnahme vielleicht der chromatographischen Methoden zur Bestimmung der Länge von Phosphatketten in alkalireichen P_2O_5 -Gläsern. Am weitesten führen noch Plausibilitätsberechnungen, bei denen die Gläser mit Kristallen entsprechender Zusammensetzung verglichen werden.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Glasbruchflächen werden oft als Beweis für Inhomogenitäten und Phasentrennung angeführt. Es gibt Gläser, die wirklich nach genügend langer Zeit vollständig entmischten würden, doch zeigen statistische Experimente, daß eine völlig willkürliche Verteilung der Teilchensorten im Glas schon relativ inhomogen ist; es ist unbekannt, wie die Bruchfläche solcher Gläser aussehen würde. Darüberhinaus können sich auch schon oberhalb des kritischen Entmischungspunkts, also im sicher einphasigen Gebiet, Schwärme bilden, ohne daß es jemals zur Entmischung kommen könnte. Eine solche Entmischungseignung von einer statistischen Verteilung oder einer beginnenden Entmischung zu unterscheiden, ist heute noch nicht sicher möglich.

Die oft anzutreffenden weitgehenden Aussagen zur Glasstruktur sind daher mit großer Vorsicht zu betrachten. Gleichzeitig zeigen neue und unerwartete Befunde immer wieder (z.B. an den gemeinsam mit L. Merker untersuchten Gläsern im System $Pb_2SiO_4/PbSO_4$ oder die von Merker gefundenen $Pb_2SiO_4/PbHal_2$ -Gläser), wie unsicher Voraussagen auf dem Glasgebiet oft sind.

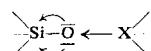
[VB 761]

Über neuartige niedermolekulare Heterosiloxane

H. Schmidbaur, Marburg

Anorganisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen,
am 19. November 1963 [*]

Zur Untersuchung von Struktur- und Bindungsverhältnissen in Heterosiloxanen wurden niedermolekulare Modellsubstanzen definierter Zusammensetzung erstmals dargestellt. Beispiele sind $R_3^1SiOXR_2^2$, $(R_3^1SiO)_2XR_2^2$, $(R_3^1SiO)_3XR^2$ und $(R_3^1SiO)_4X$; X = Si, Ge, Sn, Pb; $R^1 = CH_3, C_2H_5$; $R^2 = CH_3, C_2H_5$ etc. Spezifische heterolytische Spaltungsreaktionen mit Lewis-Säuren oder nucleophilen Agentien sowie IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an solchen Heterosiloxanen haben gezeigt, daß der X-O-Bindung innerhalb der Si—O—X-Brücke in jedem Fall die größere Polarität und die geringeren π -Bindungsanteile zukommen. Vor allem die regelmäßigen Veränderungen der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten der NMR-Spektren beweisen eine gleichmäßige Zunahme dieser Polarisierung im Sinne von



in der Reihenfolge X = Si, Ge, Sn, Pb. Dieses Ergebnis widerspricht damit der Annahme alternierender Elektronegativitäten dieser Elemente [1]. Die NMR-Spektren waren durch die Anwesenheit der magnetisch aktiven Isotope 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{117}Sn , ^{119}Sn und ^{207}Pb besonders reichhaltig.

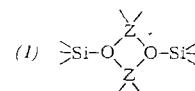
Heterosiloxane der dreiwertigen Elemente der 5. Gruppe vom Typ $R_3^1SiOYR_2^2$ (Y = P, As, Sb) mit freien Elektronenpaaren am Heteroatom sind sowohl gegen Hydrolyse als auch gegen

[*] Außerdem vorgetragen am 13. Dezember 1963 vor der Marburger Chemischen Gesellschaft.

[1] Vgl. auch: H. Schmidbaur, Vortrag auf dem VII. Europ. Kongreß für Molekularspektroskopie, Budapest 1963, Abstract S. 86.

Oxydation sehr empfindlich und zählen zu den thermisch labilsten Substanzen der Heterosiloxan-Reihe. Derivate der gleichen, aber fünfbindigen Elemente ($R_3^1SiOYR_2^2$ und $(R_3^1SiO)_2YR_2^2$) sind dagegen (vor allem mit Y = Sb) thermisch sehr stabil.

Heterosiloxane der Elemente der 3. Gruppe, $R_3^1SiOZR_2^2$ (Z = Al, Ga), mit Elektronenlücke am Heteroatom treten ausschließlich dimer auf. Die planaren viergliedrigen Ringsysteme



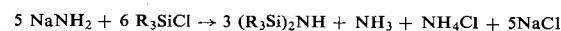
me (1) erweisen sich auf Grund einer in dieser Anordnung möglichen Stabilisierung als thermisch und chemisch verhältnismäßig widerstandsfähig. [VB 769]

Synthesen mit N-metallierten Silicium-Stickstoff-Verbindungen

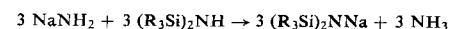
U. Wannagat, Graz (Österreich)

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 28. November 1963
und Marburg, am 29. November 1963

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid, $NaN(SiR_3)_2$, läßt sich unter besonderen Startbedingungen direkt aus $NaNH_2$ und R_3SiCl ($R = CH_3$) darstellen (nach 5–6 Tropfen R_3SiCl die gesamte Menge an $NaNH_2$ /Benzol-Suspension in einem Schuß in den Reaktionskolben geben, nach 40 Tropfen R_3SiCl Rührer und Heizung einschalten). Die Reaktion kann auch so gelenkt werden, daß Hexamethyldisilazan, $(R_3Si)_2NH$, oder Tris(trimethylsilyl)-amin, $N(SiR_3)_3$, in Ausbeuten von jeweils 80 % und mehr entstehen [1]. Dazu werden 8 Mol $NaNH_2$ in Benzol vorgelegt und von 9 Mol R_3SiCl (nach dem oben beschriebenen Start) 6 Mol zugetropft, danach 30 min erhitzt:



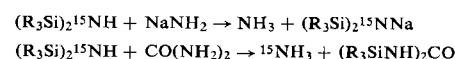
Beim mehrstündigen Erhitzen unter Rückfluß reagiert $(R_3Si)_2NH$ weiter:



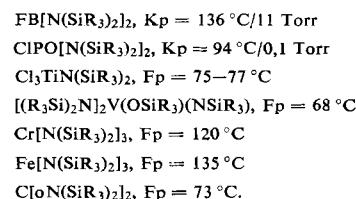
Gibt man zu diesem Ansatz den Rest R_3SiCl und kocht 2 bis 3 Std., so entsteht $(R_3Si)_3N$:



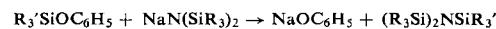
Hexamethyldisilazan reagiert mit $NaNH_2$ und auch mit Harnstoff unter Entwicklung von Ammoniak, das nach Versuchen mit ^{15}N einmal dem $NaNH_2$, zum andern dem $(R_3Si)_2NH$ entstammt:



$NaN(SiR_3)_2$, $F_p = 172^\circ C$, $K_p = 202^\circ C / 1-2$ Torr, kristallisiert hexagonal. Es zeigt in benzolischer Lösung und in der Schmelze bei $200^\circ C$ praktisch keine Leitfähigkeit, wohl aber in flüssigem NH_3 . Die Reaktionen von $NaN(SiR_3)_2$ mit binären Halogeniden führen über die bisherigen Ergebnisse hinaus u. a. zu:



Mit Phenoxsilanen bilden sich dreifach silylsubstituierte Amine:



[1] Erscheint demnächst ausführlich in Mh. Chem.

