

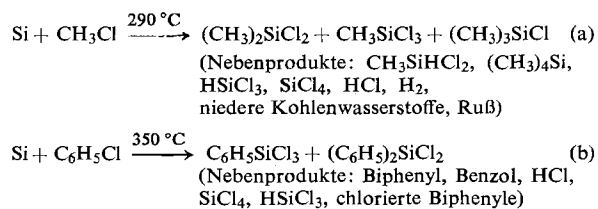
Herrn Professor Hans Kautsky zum 75. Geburtstag gewidmet

Elementares Silicium wird üblicherweise mit gasförmigen Reaktionspartnern „trocken“ in der Wirbelschicht oder im Fließbett umgesetzt. Die scheinbare Reaktionsträgheit des gewöhnlichen Siliciums beruht auf einer Oberflächenpassivierung. Nicht passiviertes Silicium reagiert wie stärker elektropositive Elemente. Feinverteiltes Si ist pyrophor und bildet mit vielen Stoffen (z.B. Alkoholen, Wasser, Metall- und Organohalogeniden) bereits bei Raumtemperatur Oberflächenverbindungen. – Den „trockenen“ Verfahren steht ein neues Suspensionsverfahren gegenüber, bei dem feinverteiltes, aktiviertes Silicium – vorzugsweise in seinen flüssigen Reaktionsprodukten suspendiert, gegebenenfalls in Gegenwart löslicher Katalysatoren – meist mit flüssigen Stoffen und bei höherem Druck umgesetzt wird. Die Reaktionen können in Suspensionen leicht beherrscht werden; das Silicium wird dabei quantitativ verbraucht. Polysilane sind oft die ausschließlichen Primärprodukte, die in homogener flüssiger Phase zu Monosilanen weiterreagieren. Durch Auflösen von gewöhnlichem Silicium beispielsweise in Methanol erhält man glatt Methoxysilane, die an ungesättigte Kohlenwasserstoffe addiert werden können.

I. Reaktionen des elementaren Siliciums mit Stoffen in der Gasphase

1. Passivierungserscheinungen

Formal gesehen, ist ein kristallines Silicium-Teilchen ein riesiges Polysilan-Molekül. Substituierende Spaltungen von Si-Si-Bindungen verlaufen daher formal an Polysilan-Bindungen. Unter den Reaktionen des elementaren Siliciums sind die Reaktion (a) mit Methylchlorid und die Reaktion (b) mit Chlorbenzol von besonderer Bedeutung.



Mit Hilfe dieser Reaktionen – der Rochow-Reaktionen [1] – werden technisch Methyl- und Phenylchlorsilane hergestellt. Mit Wasser entstehen daraus Organosilane, die zu Organosiloxanen und Siliconen polykondensiert werden. Darüber informieren zusammenfassende Publikationen [2–5].

[*] Frühere Adresse: Institut für Silicium-Chemie der Universität Marburg/Lahn.

[1] US-Pat. 2380995 (1945), General Electric, Erf.: E. G. Rochow.

[2] E. G. Rochow: Einführung in die Chemie der Silikone. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1952.

[3] A. Hunyar: Chemie der Silikone. VEB Verlag Technik, Berlin 1959, 2. Aufl.

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

[5] J. J. Zuckerman, Advances inorg. Chem., Vol. 6, S. 383–432 (1964).

Für den Umsatz von „trockenem“ Silicium mit gasförmigen Stoffen sind Temperaturen von mehr als 250 °C erforderlich. Bei diesen Temperaturen treten bereits Disproportionierungen, Umlagerungen und Zersetzungen vieler Primärprodukte ein; die Reaktionen (a) und (b) können nicht als Gleichgewichtsreaktionen formuliert werden.

Im heterogenen System fest/gasförmig reagiert Silicium ziemlich träge; dies ist auf Reaktionshemmungen zurückzuführen. Folgende Arten von Reaktionshemmungen können unterschieden werden:

a) oxidische Passivierung

b) Passivierung durch Bildung anderer Oberflächenverbindungen

c) Passivierung durch Zersetzungsprodukte

Die oxidische Passivierung tritt z.B. bereits beim trockenen Vermahlen (Korngrößen: 0,1 bis 100 µ) des Siliciums an der Luft ein. Aber auch Feuchtigkeit und sauerstoffhaltige Verunreinigungen der gasförmigen Stoffe können, besonders bei höherer Temperatur, solche Passivierungen bewirken. Um solche oxidischen Passivschichten aufzubrechen, wird üblicherweise die Reaktion (a) bei etwa 340 °C eingeleitet. Erst nach Anspringen der Reaktion kann die Temperatur auf etwa 290 °C erniedrigt werden. Je niedriger die Reaktionstemperatur im heterogenen System fest/gasförmig gehalten werden kann, um so ärmer an Si-Cl-Bindungen sind die Produkte; die niedrigste Temperatur, bei der die Reaktion noch mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft, ergibt also die höchste Ausbeute an Si-C-Bindungen.

Wenn die Reaktionspartner nicht vollständig frei von Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen sind, kommt es fortlaufend neu zu oxidischer Passivierung. Die Partikeln der Silicium-Kupfer-Legierung, ganz besonders diejenigen, deren Oberfläche durch die Reaktion bereits „gequollen“ ist, wirken als Gasreinigungsmasse, durch die der Reaktionspartner extrem fein gereinigt wird und Teile der Si-Oberfläche passiviert werden. Erfahrungsgemäß reagieren sehr reine Stoffe nur sehr langsam miteinander.

Ferner tritt während der Reaktion Passivierung durch Oberflächenverbindungen ein, Vorprodukten der später gasförmig entweichenden Silane. Diese Passivierung ist für jeden Reaktionspartner charakteristisch. Besonders ausgeprägt wird dies bei Umsetzungen mit Arylhalogeniden (großer organischer Rest!) beobachtet.

Passivierungen durch Zersetzungsprodukte wie Ruß und Siliciumcarbid sind für „trockene“ Reaktionen des Si mit Organohalogeniden typisch und nehmen mit zunehmendem Verbrauch des Si immer mehr zu^[27]. Die Bildung fester Zersetzungsprodukte ist auf lokale Überhitzungen (geringe spezifische Wärme der Gase!) zurück-

zuführen. Ruß bildet sich aus Methylchlorid etwa ab 400 °C. Hinzu kommt, daß mit Cu legierte Siliciumpartikeln im Verlauf der Reaktion an ihrer Oberfläche immer ärmer an Si werden.

Allen diesen Erscheinungen wirkt mechanisches Abtragen der Oberflächen entgegen, beispielsweise durch Reibung der Partikeln gegeneinander; dies erklärt auch, warum große Ansätze besser reagieren als kleine.

2. Beispiele „trockener“ Reaktionen

a) Methylchlorsilane

Zur Herstellung von Methylchlorsilanen dient ein „Rochow-Ofen“, der bei 1 bis 6 atm betrieben wird (Typen: Flugstaub-^[79], Rühr-^[80], Vibrations-^[81] oder Wirbelreaktoren^[9]). Die eingesetzte Silicium-Kupfer-Masse kann zusätzlich Zn, Ag und andere Metalle enthalten^[6-27, 49-57] (siehe Tab. 1 und 2). Die Reaktion wird

Tabelle 1. Zur Herstellung der Methylchlorsilane aus elementarem Silicium und Methylchlorid.

| Bemerkungen | Si-Legierung mit: | T [°C] | Lit. |
|--|-----------------------|---------|------|
| daneben Bildung von CH ₄ , CH ₂ =CH ₂ , H ₂ | Cu | 260–400 | [6] |
| Festbettreaktion bei 1 atm oder 4–5 atm; CH ₃ SiCl ₃ -Zugabe erhöht die Ausbeute an (CH ₃) ₂ SiCl ₂ nicht | Cu | 260–400 | [7] |
| Reaktivitätsunterschiede verschiedener Reaktionsmassen aus Si-Pulver + CuCl ₂ | Cu (bis 20 %) | 260–400 | [8] |
| Wirbelverfahren bei 4–5 atm | Cu | 350–370 | [9] |
| bis zum Verbrauch von 45 % des eingesetzten Si; bei 300–350 °C optimale Ausbeute | Cu | 300–470 | [10] |
| bei Verwendung von chemisch reinem Si fast 90 % (CH ₃) ₂ SiCl ₂ | Cu | 300 | [11] |
| CH ₃ Cl/HCl ergibt bis zu 17,7 % CH ₃ SiHCl ₂ | Cu | 200–300 | [12] |
| ohne Kupfer, unter Zusatz von HCl | Fe | 200–400 | [13] |
| Reaktionsmasse aus Si und Kupferhydroxid durch Reduktion im H ₂ -Strom bei 400 °C; | Cu | 400 | [14] |
| Ausbeute: (CH ₃) ₂ SiCl ₂ 30 %; CH ₃ SiCl ₃ 31 %; CH ₃ SiHCl ₂ 32 % | | | |
| Fließbettreaktor; Ausbeute: (CH ₃) ₂ SiCl ₂ 43 % | | | |
| Wirbelreaktion bei 4 atm unter CH ₃ SiCl ₃ -Zusatz; Ausbeute: (CH ₃) ₂ SiCl ₂ 47 %; CH ₃ SiCl ₃ 32 % | Cu (11 %) | 340–390 | [15] |
| erhöhter (CH ₃) ₃ SiCl- und (CH ₃) ₄ Si-Gehalt durch Zusatz von Ca-Metall | Sb (0,004 %) | 350–370 | [16] |
| erhöhter CH ₃ SiHCl ₂ -Gehalt (bis 24 %) durch Zusatz von tert.-Alkylchloriden | Cu (18 %) | 350–370 | [17] |
| CH ₃ Cl/HCl-Mischungen ergeben erhöhte CH ₃ SiHCl ₂ -Ausbeuten | Cu | 350–375 | [18] |
| mit CH ₃ Cl oder C ₂ H ₅ Cl erhöhte Ausbeute an CH ₃ SiHCl ₂ bzw. C ₂ H ₅ SiHCl ₂ | Cu, Zn | 300–375 | [19] |
| Wirbelverfahren bei 3 atm; Ausbeute: 66 % (CH ₃) ₂ SiCl ₂ | Cu, Ag | 250–350 | [20] |
| erhöhten Gehalt an CH ₃ SiHCl ₂ (bis 30 %) | Cu, Al, Zr | 250–350 | [21] |
| | Cu | 320 | [22] |
| | Cu, BCl ₃ | 290 | [23] |
| | AlCl ₃ [*] | 350 | [24] |
| Methylchlorsilan-Synthese; technische Durchführung (Übersicht) | | | |
| Methylchlorsilan-Synthese mit Methan/Chlor-Gemischen anstelle CH ₃ Cl | Cu | 400–850 | [25] |
| Wirbelverfahren (1 bis 7,6 atm), kontinuierliche Nachvermahlung des Festgutes | Cu | 300–340 | [26] |
| Nachbehandlung pyrophorer Si-Rückstände mit Chlorbenzol | Cu | 300–600 | [27] |
| Verwertung von Si-Rückständen unter AlCl ₃ -Zusatz | AlCl ₃ [*] | 250–350 | [28] |

[*] Die Chloride werden in folgender Weise zugesetzt: Poröse Si-Metall-Sintermassen werden mit den Lösungen der Chloride getränkt; verdampfbare Chloride werden den Gasen zugemischt.

[6] W. S. Fichtenholz u. A. L. Klebanski, J. allg. Chem. (russ.) 26, 2502 (1956).
[7] A. L. Klebanski u. W. S. Fichtenholz, J. allg. Chem. (russ.) 27, 2648 (1957).
[8] W. S. Fichtenholz u. A. L. Klebanski, J. allg. Chem. (russ.) 27, 2475 (1957).
[9] K. A. Andrianow et al., J. appl. Chem. USSR (engl. Übers.) 32, 2385 (1959).
[10] K. Setinek, V. Bažant u. F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 1192 (1957).
[11] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 417 (1961).
[12] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 834 (1964).
[13] B. Lengyel u. B. Csakvan, Acta chim. Acad. Sci. hung. 39, 27 (1963).
[14] UdSSR-Pat. 130882 (1959), Erf.: S. L. Lelichuk, J. I. Wabel u. A. M. Klenia.
[15] UdSSR-Pat. 154542 (1962), Erf.: M. A. Ezerts et al.

[16] UdSSR-Pat. 154859 (1962), Erf.: S. A. Golubtsov et al.
[17] US-Pat. 2887501 (1956), General Electric, Erf.: B. A. Bluestein.
[18] US-Pat. 2887502 (1959), General Electric, Erf.: B. A. Bluestein.
[19] Franz.-Pat. 1278517 (1961), Shinetsu Kagaku.
[20] DAS 1134671 (1961), Wacker-Chemie, Erf.: S. Nitzsche u. P. Buchheit.
[21] E. F. Boon, Ingenieur ('s-Gravenhage) 70, Ch. 89, Ch. 95 (1958).
[22] B. Csakvari, G. Garzo u. S. Jenei, Acta chim. Acad. Sci. hung. 39, 33 (1963).
[23] D. G. Weaver u. R. J. O'Connors, Ind. Engng. Chem. 50, 132 (1958).
[24] UdSSR-Pat. 117200 (1958), Erf.: O. M. Fedorow u. S. M. Schtschelokow.
[25] DAS 1155128 (1963), General Electric, Erf.: J. M. Dotson.
[26] DDR-Pat. 20721 (1961), Erf.: G. Seitz.
[27] DAS 1171429 (1964), General Electric, Erf.: J. Mackinnon.

Tabelle 2. Herstellungs- und Einsatzbedingungen der Silicium-Reaktionsmassen.

| Bemerkungen | Si-Legierung mit: | T [°C] [*] | Lit. |
|---|-------------------|------------|------|
| Reaktionsmasse wird mit CH ₃ Cl unter Zusatz von Dimethyläther umgesetzt | Cu, Zn | 250–350 | [49] |
| Sinterkontaktmasse im H ₂ -Strom bei 600 bis 1200 °C hergestellt; bis 75 % Ausbeute an (CH ₃) ₂ SiCl ₂ | Cu, Zn | 250–350 | [50] |
| Reaktionsmasse mit 5–7 % Fe, 0,2–0,02 % Al, <0,08 % Ca | Cu, CuCl [*] | 300–350 | [51] |
| Herstellung der Reaktionsmasse aus Si-Pulver und Kupfer(II)-chlorid; | Cu, Zn | 350 | [52] |
| bei 360 °C im H ₂ -Strom reduziert; Zusatz von ZnCl ₂ und Natriumsilicat | | | |
| Sb (0,002–0,005 %) als Promotor; Spuren von Ti, Al, Bi sind für CH ₃ SiHCl ₂ -Bildung günstig | Cu, Sb | 350–370 | [53] |
| Pb begünstigt die CH ₃ SiHCl ₂ -Bildung | Cu, Pb | 400 | [54] |
| H ₂ S als Promotor begünstigt die (CH ₃) ₂ SiCl ₂ -Bildung (80–85 % Ausbeute) | Cu | 400 | [55] |
| dotiertes Si: 0,005–1 % P, As, Sb, Bi, In, Ti | Cu | 250–350 | [56] |
| Kontaktmasse aus Si/Cu-Pulver und Kieselgur mit Wasserglaslösung; bei 100–140 °C getrocknet | Cu | 300 | [57] |

[*] siehe Tab. 1.

mit Methylchlorid oder Methylchlorid/Chlorwasserstoff-Gemischen, oft unter Zusatz von Wasserstoff oder Stickstoff, durchgeführt (technisches Schema siehe bei [23]). Das Methylchlorsilan-Gemisch, welches nach dem bei 1 atm arbeitenden Verfahren durch Tiefkühlung kondensiert, wird nach dem Mengenverhältnis Methyltrichlorsilan/Dimethyldichlorsilan charakterisiert [25]. Da bei der anschließenden Herstellung von Poly-methylsiloxanen mehr Dimethyldichlorsilan als Methyltrichlorsilan benötigt wird, strebt man ein CH₃SiCl₃/(CH₃)₂SiCl₂-Verhältnis von etwa 0,25 an und bricht die Reaktion ab, wenn es etwa auf 0,4 gestiegen ist. In diesem Stadium sind oft nur 40 bis 50 % des eingesetzten Siliciums verbraucht.

Ein wesentliches Problem besteht darin, die Menge der meist pyrophoren Rückstände so niedrig wie möglich zu halten oder nutzbringend zu verwenden. Der relativ hohe Preis für Methylchlorsilane ist nicht zuletzt durch die schlechte Ausnutzung des Siliciums bedingt. Ein beträchtlicher Si-Anteil dient nämlich lediglich zum Binden „überschüssigen“ Halogens aus Organohalogeniden, dessen organische Gruppen durch Zersetzungsreaktionen verloren gingen.

Um die Ausnutzung des Siliciums bei einem CH₃SiCl₃/(CH₃)₂SiCl₂-Verhältnis ≤ 0,4 auf etwa 80 % zu steigern, wird vorgeschlagen, die Siliciumkörner, die im Verlauf der Reaktion in der Wirbelschicht paradoxerweise größer statt kleiner werden, und in deren Oberfläche sich das Kupfer anreichert (>10 %), fortlaufend auszutragen und in einer Strahlmühle, die mit flüssigem Methylchlorid angetrieben wird (Schallgeschwindigkeit!), nachzumahlen und dann in die Wirbelschicht zurückzuführen [25, 27]. Die pyrophoren Rückstände der Methylchlorid-Reaktion kann man mit Chlorbenzol bei 400 bis 500 °C umsetzen, wobei noch etwas Phenyltrichlorsilan entsteht [26].

Eine Reihe von Publikationen betrifft die Steigerung des Anteils an CH₃SiHCl₂ [12, 18–20, 22], eines wertvollen Zwischenproduktes zur Herstellung organofunktioneller Silane und Siloxane, das bisher nur als Nebenprodukt der Rochow-Synthese gewonnen werden kann.

b) Äthylchlorsilane

Die „trockene“ Umsetzung von Silicium mit Äthylchlorid oder Äthylchlorid/Chlorwasserstoff-Gemischen [28–32] (siehe Tab. 3) ist technisch von geringer Bedeutung. Man arbeitet bei Verweilzeiten von 10 bis 20 sec im Temperaturbereich zwischen 320 und 380 °C. Die Silicium-Bilanz ist noch ungünstiger als bei Verwendung von Methylchlorid. Bei einem Siliciumverbrauch (Cu-Gehalt bis zu 20 Gew.-%) von 10 bis 20 % werden (C₂H₅)SiCl₃/(C₂H₅)₂SiCl₂-Verhältnisse von 0,4 bis 0,5 gefunden. Bei höherem Siliciumverbrauch steigen der SiCl₄- und der HSiCl₃-Anteil stark, die Ausbeute an Äthylchlorsilanen sinkt. Als einziges technisch erzeugtes Produkt wird Äthyltrichlorsilan angeboten, welches jedoch nicht direkt, sondern über Trichlorsilan durch Pt-katalysierte Äthylen-Addition erzeugt wird.

Ein Verfahren, das infolge der hohen Reaktionstemperatur mehr zu den „trockenen“ als zu den Suspensionsverfahren (vgl. Abschn. II. 3 a)) zu rechnen ist, fand seltsamerweise wenig Beachtung. Es gestattet, anstelle von Äthylchlorid auch Äthylen/HCl-Gemische zu verwenden, liefert dagegen bei vollständigem Verbrauch des eingesetzten Siliciums etwa gleiche Mengen Diäthyldichlorsilan und Äthyltrichlorsilan und bis zu 20 % Äthyldichlorsilan (C₂H₅SiHCl₂). Bei diesem Verfahren wird eine Aufschlammung von Silicium- und Kupferpulver in Paraffinöl mit Äthylchlorid oder Äthylen/HCl bei 270–320 °C umgesetzt [33]. Leider ist Paraffinöl ab

Tabelle 3. Zur Herstellung der Äthylchlorsilane aus elementarem Silicium (legiert mit Cu) und Äthylchlorid.

| Bemerkung | T [°C] | Lit. |
|---|---------|------|
| Reaktionsmasse: 70,2 % Si, 21,2 % Cu, 1,8 % Fe; Ausbeute: 200–300 g Äthylchlorsilan-Gemisch (C ₂ H ₅ SiHCl ₂ 14 %; C ₂ H ₅ SiCl ₃ 25 %; (C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂ 43 %) pro 1 kg Reaktionsmasse pro Std. im Wirbelverfahren | 270–300 | [28] |
| Äthylchlorsilan-Synthese im Durchflußreaktor | 200–320 | [29] |
| Wirbelreaktor; Cu 17 Gew.-%; Ausbeute: C ₂ H ₅ SiHCl ₂ 50–60 %; C ₂ H ₅ SiCl ₃ 22–28 % | 370 | [30] |
| Reaktionen im Festbett mit C ₂ H ₅ Cl/CH ₂ =CH ₂ /HCl-Mischungen; Ausbeute: bis 50 % C ₂ H ₅ SiHCl ₂ , 30 % C ₂ H ₅ SiCl ₃ , 20 % (C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂ | 320 | [31] |
| Fließbettreaktor, N ₂ als Schutzgas | 360–370 | [32] |

[28] K. A. Andrianow et al., J. angew. Chem. (russ.) 30, 1277 (1957).
[29] V. Bažant u. M. Kraus, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 2028 (1961).
[30] K. A. Andrianow et al., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 87.
[31] K. A. Andrianow et al., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1962, 1788.
[32] UdSSR-Pat. 157348 (1963), Erf.: R. A. Turetskaja.

etwa 300 °C in Gegenwart geringer AlCl₃-Mengen meist nicht mehr inert, und die Spaltprodukte erschweren die Trennung des Äthylchlorsilan-Gemisches. Daher ist vorgeschlagen worden, die Reaktion in ZnCl₂/KCl/NaCl-Salzschnmelzen [34] durchzuführen.
[33] DBP 887343 (1951), BASF, Erf.: Wo. Schmidt u. K. Jost.
[34] DBP 920187 (1952), BASF, Erf.: Wo. Schmidt u. K. Jost.

c) Phenylchlorsilane

Um nach dem Rochow-Verfahren aus Silicium und Chlorbenzol Phenylchlorsilane herzustellen, bedarf es besonders aktiver Siliciummassen, die hauptsächlich Kupfer (bis 20 Gew.-%) und daneben Silber, Zink und Aluminium enthalten (Aluminium nur in geringer Menge, da das entstehende Aluminiumtrichlorid Si-C-Bindungen spaltet). Werden aber Gemische von Chlorbenzol mit Chlorwasserstoff angewendet, so katalysiert Aluminiumtrichlorid die Reaktion von Si-H-Verbindungen mit Chlorbenzol, z. B.:



Im Hinblick auf den Siliciumverbrauch ist die Synthese von Phenylchlorsilanen über Mono-, Di- und Trichlorsilan rationeller^[35-40]. Die Mehrzahl der Verfahren arbeitet (siehe Tab. 4) im überkritischen Bereich (krit. Daten für Chlorbenzol: 359 °C, 44,6 atm).

Tabelle 4. Zur Herstellung der Phenylchlorsilane aus elementarem Silicium und Chlorbenzol.

| Bemerkung | Si-Legierung mit: | T [°C] | Lit. |
|--|-------------------|---------|------|
| unter Druck bis 39 atm; Reaktionsmasse aus Si-Pulver, Al-Nitrat- und Cu-Nitrat-Lösung, nach Trocknen im H ₂ -Strom reduziert Phenylchlorsilan-Synthese aus Chlorbenzol und SiH-Chlorsilanen (ggf. in Gegenwart von Si) staubförmige Si/Cu-Legierung; Reaktion mit Chlorbenzol im HCl-Strom; Ausbeute: 17 % C ₆ H ₅ SiCl ₃ Festbettreaktion in Gegenwart von H ₂ unter NaCl-Zusatz Zn als Promotor | Cu, Al | 300–340 | [35] |
| | Cu | 400–600 | [36] |
| | Cu | 600–630 | [37] |
| | Cu | 430–445 | [38] |
| | Ag | 300–400 | [39] |
| | Cu, Ag, Zn | 400–480 | [40] |

Tabelle 5. Zur Herstellung der Chlorsilane aus elementarem Silicium und HCl (oder Cl₂).

| Bemerkung | Si-Legierung mit: | T [°C] | Lit. |
|---|-----------------------|----------|------|
| SiCl ₄ als „Wirbelgas“, Reaktion mit Cl ₂ ; Herstellung von Si ₂ Cl ₆ , Si ₃ Cl ₈ , Si ₄ Cl ₁₀ ; maximal 21 % Poly-siliciumchloride Kontinuierlich arbeitender Fließbettreaktor; Herstellung von SiCl ₄ und HSiCl ₃ Wirbelreaktor; HSiCl ₃ -Ausbeute bis 90 % HSiCl ₃ -Bildung aus Si und HCl; kinetische Untersuchungen Si + HCl im Wirbelverfahren; Herstellung von HSiCl ₃ , H ₂ SiCl ₂ ohne Cu 300 °C, mit Cu 215 °C; HSiCl ₃ + SiCl ₄ ca. 80 % Ausbeute, 20 % Poly-siliciumchloride, 5,8 % H ₂ SiCl ₂ in NaAlCl ₄ -Schmelze für die HSiCl ₃ -Herstellung aus Si und HCl | Fe, Mn, Cr, Ni, Ca | 175–300 | [41] |
| | | 260–1200 | [42] |
| | Cu | 170–350 | [43] |
| | | | [44] |
| | | 275–300 | [45] |
| | Cu | 150–300 | [46] |
| | AlCl ₃ [*] | 180–220 | [47] |

[*] Siehe Tab. 1.

d) Chlorsilane

Chlorsilane H_nSiCl_{4-n} (n = 1, 2, 3) sind wichtige Vorprodukte zur Synthese von Organosilicium-Verbindungen. Si-H-Verbindungen können katalytisch oder thermisch an Alkene und Alkine addiert werden^[82]. Zur Herstellung von Chlorsilanen wird elementares Silicium in Gegenwart von Kupfer mit Chlorwasserstoff umgesetzt^[42-47] (siehe Tab. 5), im Fließ- oder Wirbelbett-

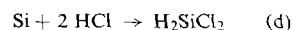
- [35] Franz. Pat. 1046295 (1951), Franz. Zusatz-Pat. 70976 (1957), Office National d'Etudes et de Recherches Aeronautiques, Erf.: Ch. Horny u. M. G. Guinet.
[36] DAS 1046619 (1958), 1130807 (1959), Wacker-Chemie, Erf.: S. Nitzsche u. R. Riedle.
[37] UdSSR-Pat. 130514 (1960), Erf.: S. A. Golubtsov, N. N. Tischenina u. A. P. Sjabkin.
[38] Jap. Pat. 1112 (1957), Bureau of Industrial Technics, Erf.: Yasuo Takaaji.
[39] US-Pat. 2579341 (1951), General Electric, Erf.: W. A. Schwenker.
[40] DBP 1019306 (1957), Tsunao Araki, Erf.: Yasuo Takami.

verfahren, im Laboratorium meist in Wirbelöfen aus Quarzglas.

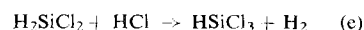
Zwischen 200 und etwa 350 °C entsteht im wesentlichen Trichlorsilan gemäß Bruttogleichung (c). Als Neben-



produkte fallen SiCl₄ und geringe Mengen Dichlorsilan neben Poly-siliciumchloriden Si_nCl_{2n+2} (im wesentlichen Si₂Cl₆) an. Reaktion (d) kann unter den Bedingun-



gen des „trockenen“ Verfahrens nicht Hauptreaktion werden, da Dichlorsilan mit überschüssigem Chlorwasserstoff nach Reaktion (e), die durch Friedel-Crafts-Katalysatoren (insbesondere Aluminiumtrichlorid) katalysiert wird, verhältnismäßig rasch weiterreagiert.



e) Alkoxysilane

Beim Umsetzen einer Reaktionsmasse aus Si, CuCl und ZnCl₂ mit Methanol sollen in Gegenwart von Wasserstoff als „Wirbelgas“ bei etwa 300 °C Dimethoxy- und Trimethoxysilan entstehen^[48]. Nach unseren Ergebnissen entstehen etwa 2 % Trimethoxysilan (siehe

- [41] US-Pat. 2602728 (1952), General Electric, Erf.: W. L. Walton.
[42] DAS 1105398 (1960), Wacker-Chemie, Erf.: E. Enk, J. Nickl u. H. Teich.
[43] DAS 1143797 (1960), Pechiney Comp. Paris, Erf.: P. Chassaing u. F. Collomb.
[44] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 603 (1964).
[45] K. A. Andrianow et al.: Chem. prakt. Anwendg. silicium-organischer Verbindungen. Konferenzbericht, Leningrad 1958, Nr. 1, S. 94–98.
[46] Isao Shihara u. Jun Iyoda, Bull. chem. Soc. Japan 32, 636 (1959).
[47] UdSSR-Pat. 155154 (1963), Erf.: G. L. Groshev et al.
[48] DAS 1127338 (1960), Union Carbide, Erf.: N. P. M. De Wit.

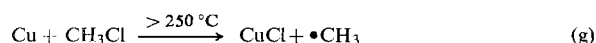
Gl. (f)) neben 98 % Tetramethoxysilan (bezogen auf umgesetztes Si).



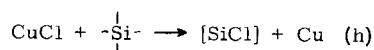
Unterhalb 290 °C tritt keine Reaktion ein. Die beim Rochow-Verfahren angedeuteten Schwierigkeiten der Reaktionsführung sind hier noch größer, da auch die Reaktionswärme größer ist.

3. Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Silicium und Methylchlorid

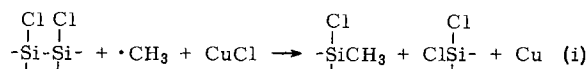
Über den Mechanismus der Reaktion von gasförmigem Methylchlorid mit festem Silicium und die katalytische Wirkung von Kupfer sind schon von *Hurd* und *Rochow*^[58] Untersuchungen angestellt worden; in jüngerer Zeit haben *Müller* und *Gümbel* dieses Thema erneut bearbeitet^[59–61]. Danach ist das Auftreten von Methylradikalen bei der Einwirkung von Kupfer auf



Methylchlorid gemäß Gl. (g) wahrscheinlich. Kupfer(I)-chlorid reagiert oberhalb 250 °C mit Silicium nach Gl. (h). Beide Reaktionen werden durch Aluminium-



trichlorid katalysiert^[59, 60]. Störend kommt hinzu, daß Aluminiumtrichlorid auch den Zerfall von Methylradikalen, u. a. in Methan, Kohlenstoff und Wasserstoff, katalysiert. Vermutlich greifen freie Methylradikale Polysilanbindungen in der Oberfläche von Siliciumkristallen unmittelbar dort an, wo bereits Chloratome angelagert sind.



Eine solche Oberflächenreaktion (i) darf um so mehr erwartet werden, als gezeigt werden konnte, daß derartige „Polysilan-Bindungen“ sogar direkt mit Olefinen Si-(C=C)-Si-Bin-

[49] DAS 1062700 (1959), Th. Goldschmidt A.G., Erf.: G. Rossmly.

[50] DAS 1088051 (1960), Th. Goldschmidt, Erf.: G. Rossmly.

[51] DAS 1076131 (1960), Wacker-Chemie, Erf.: E. Enk u. S. Nitzsche.

[52] K. A. Andrianow et al., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR (1962) 1005.

[53] K. A. Andrianow et al., J. allg. Chem. (russ.) 32, 841 (1962).

[54] R. I. H. Voorhoeve u. I. Vlugter, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 605 (1963).

[55] R. I. H. Voorhoeve u. I. C. Vlugter, Chem. Weekbl. 59, 617 (1963).

[56] DAS 1165026 (1959), Th. Goldschmidt A.G., Erf.: G. Rossmly.

[57] Tschech. Pat. 97529, Erf.: O. Czerný, I. Cermák u. V. Jažant.

[58] D. T. Hurd u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 67, 1057 (1945).

[59] R. Müller u. H. Gümbel, Z. anorg. allg. Chem. 327, 286 (1964).

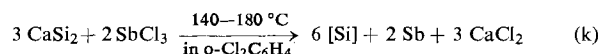
[60] R. Müller u. H. Gümbel, Z. anorg. allg. Chem. 327, 293 (1964).

[61] R. Müller u. H. Gümbel, Z. anorg. allg. Chem. 327, 302 (1964).

dungen eingehen können^[62]. Dagegen gelang es nicht, elementares Silicium direkt mit thermisch aus Tetramethylblei erzeugten Methylradikalen umzusetzen^[58].

II. Reaktionen des elementaren Siliciums in Suspensionen

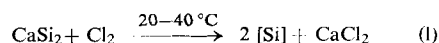
Die im Teil I referierten Arbeiten vermitteln den Eindruck, elementares Silicium sei ein verhältnismäßig reaktionsträges Element. Demgegenüber beschreibt *Kautsky*^[63–65] eine besonders reaktionsfähige Form des elementaren Siliciums, die gemäß Gl. (k) entsteht.



Es lag die Vermutung nahe, daß auch gewöhnliches Silicium reaktionsfähig gemacht werden könne, wenn man die offensichtlich im wesentlichen durch Luftsauerstoff bewirkte Oberflächenpassivierung beseitigte oder von vornherein verhinderte. Auf eine solche Möglichkeit wies *Kautsky* erstmals hin: „Die frische Bruchfläche eines Siliciumkristalles ist infolge freigewordener Valenzen bestrebt, sich abzusättigen. Oberflächenverbindungen können infolgedessen entstehen“^[63].

1. Ein neuer Weg zu aktivem Silicium

Mit dem Ziel einer einfacheren Herstellung von aktivem Silicium begannen 1955 die Arbeiten des Verfassers, wobei die Erfahrungen von *Kautsky* zur Verfügung standen. Von uns wurde gefunden, daß ein Chlorüberträger wie Antimontrichlorid (siehe Gl. (k)) nicht erforderlich ist, sondern sogar bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte hindert. Chlorgas reagiert bei Raumtemperatur direkt und quantitativ mit Calciumdisilicid unter Bildung von aktivem Silicium^[66].



Nach Reaktion (l) ist aktives Silicium somit leicht zugänglich. CaSi_2 wird in CCl_4 oder SiCl_4 vermahlen, ohne daß es dabei zu einer Passivierung frischer Kristallbruchflächen durch Luftsauerstoff kommen kann. Calciumdisilicid, welches unter Luftzutritt zerkleinert wurde, gibt diese glatte und stöchiometrisch verlaufende Reaktion (l) nicht.

Reaktion (l) ist für die Silicium-Chemie ungewöhnlich und neu: Ein fester, vollständig unlöslicher Stoff reagiert bei Normaldruck quantitativ mit einem Gas unter Bildung eines zweiten festen Stoffes.

2. Zur Reaktivität des aktiven Siliciums

Das durch Chloreinwirkung auf CaSi_2 erhaltene Silicium ist noch reaktionsfähiger als das mit Antimontrichlorid hergestellte. Es ist pyrophor, entzündet sich in Methanol oder Wasser und „verbrennt“ darin unter

[62] DBP 1173255 (1960), BASF, Erf.: E. Bonitz.

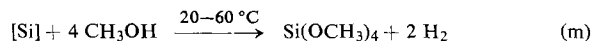
[63] H. Kautsky, Z. Naturforsch. 7b, 174 (1952).

[64] H. Kautsky u. L. Haase, Z. Naturforsch. 8b, 45 (1953).

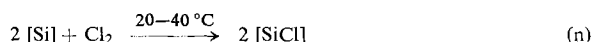
[65] H. Kautsky u. L. Haase, Chem. Ber. 86, 1226 (1953).

[66] E. Bonitz, Chem. Ber. 94, 220 (1961).

Feuererscheinung hauptsächlich zu SiO_2 ; Wasserstoff wird lebhaft entwickelt. Führt man die Reaktion mit Methanol beispielsweise in Tetraäthoxysilan als Verdünnungsmittel unter Vermeidung eines Entzündens aus, so entsteht quantitativ Tetramethoxysilan; Reaktion (m) kann mit Natriummethylat katalysiert werden.



Mit einem weiteren Mol Chlor reagiert aktives Silicium quantitativ zu Siliciummonochlorid (Gl. (n)). $[\text{SiCl}]$ ist gelbrot bis orange, fest und wie aktives Silicium in keinem Lösungsmittel löslich.



Über die Zwischenstufe Siliciummonochlorid erhält man bei weiterer Chloreinwirkung, je nach stöchiometrischer Chlormenge, sukzessive [67]:

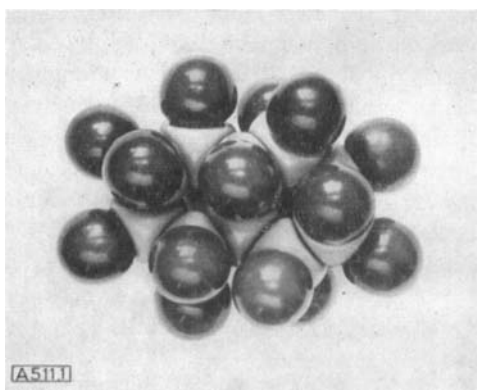
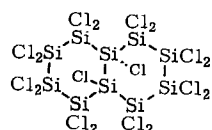
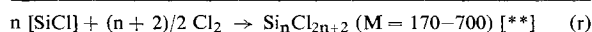
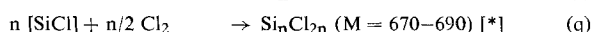
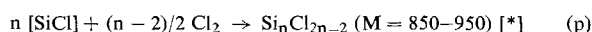
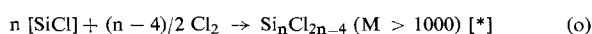


Abb. 1. $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ ($\text{M} = 920$).

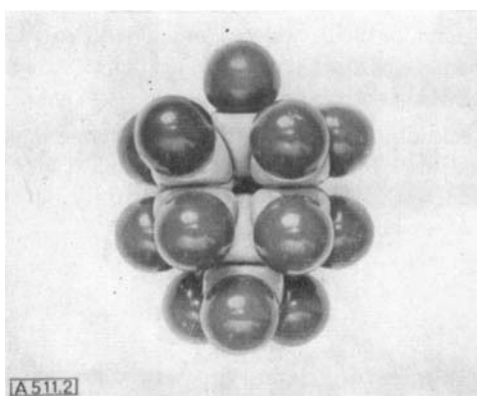
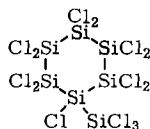


Abb. 2. $\text{Si}_7\text{Cl}_{14}$ ($\text{M} = 694$).

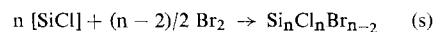
[67] DBP 1132901 (1960), BASF, Erf.: E. Bonitz.

[*] M bezeichnet das mittlere Molekulargewicht aller Reaktionsprodukte, kryoskopisch in Cyclohexan bestimmt.

[**] M bezeichnet das mittlere Molekulargewicht, gemittelt über alle Fraktionen und den Rückstand, kryoskopisch in Cyclohexan bestimmt.

[68] R. Schwarz u. A. Köster, Z. Naturforsch. 7b, 57 (1952).

Analog zu Reaktion (n) bis (r) lassen sich Mischhalogenide gewinnen, indem man Halogenmischungen oder verschiedene Halogene nacheinander anwendet (Reaktionsbedingungen: Normaldruck; maximal 60°C ; Kupfer- und Eisenhalogenide wirken katalytisch).



Gemäß Gl. (r) entstehen lineare, farblose Poly-siliciumchloride, die größtenteils destillierbar sind. Die gemäß Gl. (o) bis (q) hergestellten Poly-siliciumchloride zeigen mit steigendem Molekulargewicht intensivere Farbe; unter der UV-Lampe fluoreszieren sie. Beide Beobachtungen wurden bisher nur an cyclischen Siliciumverbindungen gemacht. Auch die an gemäß Gl. (o) bis (q) hergestellten Verbindungen kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte stehen mit der Annahme cyclischer Strukturen im Einklang. Beispielsweise erhält man $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$, ein Halogenid der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n-2}$, in nahezu quantitativer Ausbeute. Es ist eine dunkelbraune bis gelbrote zähflüssige Substanz, die unter der UV-Lampe gelb bis orangegelb fluoresziert und bei längerem Stehen unter Stickstoff kristallisiert.

Abbildung 1 und 2 zeigen Kalottenmodelle cyclischer Poly-siliciumchloride. Es wird daran deutlich, wie weit eine Siliciumlamelle von Chloratomen eingehüllt ist, und weshalb die fortschreitende Chlorierung von Siliciumkristallen auf der Stufe derartiger Poly-siliciumchloride haltmachen kann.

Die Entdecker des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$, Schwarz und Köster [68], beschrieben diesen Stoff erstmals 1952. Sie erhielten ihn durch Erhitzen von $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$, das im Abschreckrohr bei 1000°C aus SiCl_4 und Siliciumcarbid im H_2 -Strom hergestellt worden war [69]. Wegen der schwierigen Reproduzierbarkeit der Versuche sind die Angaben der Autoren immer wieder angezweifelt worden. Wir können jedoch die beschriebenen Eigenschaften, insbesondere Benzollöslichkeit, Farbe und Molekülgröße, bestätigen.

Bei dem aus dem Schichtengitter des CaSi_2 entstandenen aktiven Silicium sind infolge der Lepidoid-Struktur [*] praktisch alle Polysilanbindungen von der Oberfläche aus zugänglich. Dagegen vermag ein kompakter Siliciumkristall zunächst nur an der Oberfläche zu reagieren, und die Reaktion schreitet nur dann nach der Tiefe fort, wenn die Reaktionsprodukte von der Oberfläche entfernt werden, mechanisch [70, 71], oder durch ein flüssiges, lösendes Reaktionsmedium [72]. Es gibt keine Anhaltspunkte dafür, daß sich das aus CaSi_2 durch Chloreinwirkung erhaltene aktive Silicium prinzipiell von gewöhnlichem Silicium unterscheidet [**], sobald man dieses ohne Passivschicht vor sich hat.

In jedem Fall sind aus beiden Species unter gleichen Reaktionsbedingungen, insbesondere gleichen Temperaturen,

[69] G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. 2. Aufl., F. Enke, Stuttgart 1960, S. 606-619.

[*] „Lepidoide“ sind schuppenförmige Kristalle, die makroskopisch nur in zwei Dimensionen entwickelt sind.

[70] DAS 1100006 (1958), BASF, Erf.: E. Bonitz.

[71] E. Bonitz, Dtsch. Pat.-Anm. B 42 296 IV b/12 o (17. Okt. 1956) (unveröffentlicht).

[72] DBP 1079607 (1958), BASF, Erf.: E. Bonitz.

[**] Auch röntgenographisch fanden sich nach Debye-Scherrer-Aufnahmen keine Anhaltspunkte für eine andere Silicium-Modifikation (E. Hengge, persönliche Mitteilung).

gleiche Siliciumverbindungen hergestellt worden^[**]. Dies gilt auch für Ferrosilicium-Sorten mit 15 bis 98 % Si. In kontinuierlichen Verfahren ist gewöhnliches Silicium infolge seiner mengenmäßig geringen Verunreinigungen dem etwa 66,5 Gew.-% CaCl_2 enthaltenden aktiven Silicium überlegen. Aktives, aus CaSi_2 hergestelltes Silicium sowie festes $[\text{SiCl}]$, $[\text{SiBr}]$ und $[\text{SiOCH}_3]$ lassen sich ausgezeichnet zum Studium heterogener Reaktionen an Polysilanbindungen verwenden. Für homogene Reaktionen ist beispielsweise $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ infolge seiner guten Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen vorzüglich geeignet; es reagiert wie Siliciumdichlorid (es enthält formal 80 % SiCl_2 -Gruppen).

Mit Hilfe dieser Testsubstanzen sind neue Reaktionen an der Si-Si-Bindung gefunden worden. So reagiert Äthylen mit Polysilanen unter Bildung von Si-(C-C)-Si-Bindungen^[62]; dies wurde zuerst am $[\text{SiCl}]$ beobachtet. Polymerisiert man Olefine in Gegenwart von Polysilanen, die durch Halogen oder organische Gruppen substituiert sein können, so werden Olefinpolymerisate mit Siliciumatomen in der Polymerkette erhalten^[73, 74].

3. Zur Aktivierung von gewöhnlichem Silicium

a) Reaktion von Silicium in Äthylchlorsilan-Suspension mit Äthylchlorid

Äthylchlorid ist für eine Reaktion mit Silicium wesentlich weniger geeignet als das thermisch beständigere Methylchlorid. Äthylchlorid zerfällt oberhalb 250 °C verhältnismäßig rasch in Äthylen und Chlorwasserstoff; befriedigende Ausbeuten an Äthylchlorsilanen sind daher nur unterhalb 250 °C zu erzielen. Das entscheidende Problem ist somit, technisches Silicium derart zu aktivieren und die Aktivität während der ganzen Umsetzung aufrechtzuerhalten, daß unter 300 °C gearbeitet werden kann.

Am besten erzeugt man frische Kristallbruchflächen durch Vermahlen von Silicium etwa in flüssigen Äthylchlorsilanen. Das elementare Silicium wird dabei außerordentlich reaktionsfähig. So schreibt Köster^[75]: „Wenn man Silicium in reinstem Argon pulverisiert, die Schwingmühle stillsetzt und dann Chlor einleitet, so findet keine Umsetzung statt. Nach erneutem Einschalten der Mahlvorrichtung verläuft dagegen die Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit...“

Wir geben folgende Deutung: Das trockene Vermahlen des Siliciums erzeugt nur wenige aktive Stellen, an denen sich augenblicklich Siliciummonochlorid bildet, welches tiefere Schichten bei gewöhnlicher Temperatur vor weiterem Chlorangriff schützt. Wird nun durch weiteres Mahlen das Oberflächenchlorid abgerieben, so reagiert dieses heftig. Da die Reaktionswärme nicht genügend rasch abgeführt werden kann, entsteht im wesentlichen Siliciumtetrachlorid. Nimmt man dagegen das aktivierende Mahlen in einem flüssigen

[**] Der Unterschied liegt lediglich in den Reaktionsgeschwindigkeiten: z.B. betrug im Falle eines 98-proz. technischen Siliciums die Reaktionsgeschwindigkeit mit Cl_2 in Tetrachloräthan-Suspension in der Regel ein Fünftel bis ein Zehntel der des aus CaSi_2 gewonnenen aktiven Siliciums.

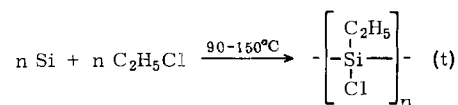
[73] M. Schmeisser u. M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).

[74] H. Seibt, Diplomarbeit, Universität München, 1956.

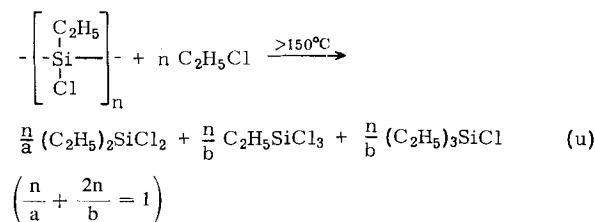
[75] A. Köster, Angew. Chem. 69, 563 (1957).

Verdünnungsmittel, meist den Reaktionsprodukten aus einem vorangegangenen Ansatz, vor, so bleibt die Aktivität des suspendierten Siliciums beliebig lange erhalten.

Eine aktive Silicium-Suspension ist dunkelbraun bis ziegelrot und schmierig; eine inaktive Silicium-Suspension dagegen ist graphitgrau und kaum schmierig. Mit einer solchen aktiven Silicium-Suspension erzielt man

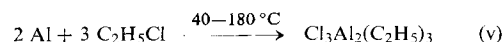


ab etwa 90 °C mit Äthylchlorid eine die Siliciumkristalle aufzehrende Reaktion (t)^[76], bei der fast ausschließlich Poly-äthylchlorsilane entstehen. Bei 180 bis 220 °C entstehen aus diesen etwa nach Schema (u) quantitativ Äthylchlormonosilane



Wärmetechnisch treten keine Schwierigkeiten auf, da das flüssige und dann verdampfende Alkylhalogenid beinahe beliebige Reaktionswärmen abzuführen vermag. Es ist zweckmäßig, bei erhöhtem Druck zu arbeiten.

Die Reaktionen (t) und (u) erinnern in ihrem glatten Verlauf an die analoge Reaktion (v) von Aluminium mit Äthylchlorid, bei welcher „Äthylaluminiumsesquichlorid“ entsteht^[77, 78]:



b) Reaktion von Silicium mit Methyl- und Äthylchlorid in Paraffinöl

Bei dem Versuch, die Rochow-Reaktion mit aktivem, aus Calciumsilicid hergestelltem Silicium „trocken“ im Rohr durchzuführen, verglühte die Substanz im Methylchlorid-Strom bei etwa 200 °C. Um eine solche Spontanreaktion zu vermeiden, wurde aktives Silicium in Paraffinöl ($K_p = 340-380^\circ\text{C}$) aufgeschlämmt. Leitet man bei gewöhnlichem Druck bei 180 bis 200 °C Methylchlorid ein, so destillieren nach einiger Zeit Methylchlorsilane ab. Die Reaktion benötigt keine zusätzlichen Katalysatoren, wird jedoch insbesondere durch in Paraffinöl lösliche Kupferverbindungen, z.B. Kupfer(II)-acetylacetonat, erleichtert.

Obwohl das eingesetzte technische Calciumsilicid^[*] etwa 10 Gew.-% gewöhnliches Silicium enthielt, bestand der feste Reaktionsrückstand nur aus Calciumchlorid. Offenbar war das gewöhnliche Silicium in Mischung mit „aktivem“ Silicium ebenfalls aktiviert und verbraucht worden. Ferrosilicium (25 Gew.-%Si)

[76] DBP 1161430 (1961), BASF, Erf.: E. Bonitz.

[77] A. V. Grosse u. J. M. Mavity, J. org. Chemistry 5, 106 (1940).

[78] K. Ziegler u. H. Martin, Makromolekulare Chem. 18/19, 186 (1956).

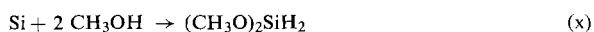
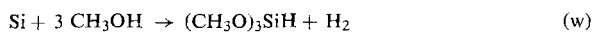
[*] Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG, Trostberg/Oberbayern.

reagierte mit seinem Siliciumanteil in Paraffinöl-Suspension ebenfalls quantitativ mit Methylchlorid. Im Rückstand blieb siliciumfreies, pyrophores Eisen (eine Art „Raney-Eisen“) [70, 71] [*].

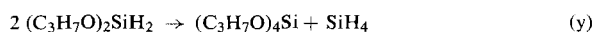
4. Über neue „halogenfreie“ Synthesen

Organosilanole sind als Primärprodukte der Hydrolyse von Organochlorsilanen in der Regel nicht zu isolieren, sondern kondensieren unter Einwirkung der gleichzeitig entstehenden Salzsäure sofort zu Poly-organosiloxanen. Eine technisch brauchbare Silansynthese, die ohne Halogenverbindungen auskommt, gab es bisher nicht. So war es reizvoll, nach einer „halogenfreien“ Silan-Synthese zu suchen sowie nach einer Synthese für Organosilane, Organosilanole oder -siloxane aus elementarem Silicium, ungesättigten Kohlenwasserstoffen (oder deren Derivaten) und Wasser [83, 84].

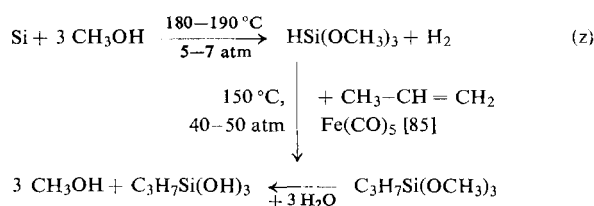
In erster Linie niedere Alkohole, insbesondere Methanol, lösen elementares Silicium in nahezu idealer Weise unter Bildung von Alkoxysilanen. (Reaktionsbedingungen und Methoden gleichen den bereits beschriebenen.) So laufen bei 1 atm oder geringem Überdruck zwischen 20 °C und etwa 220 °C (vorzugsweise zwischen 150 und 200 °C) die Reaktionen (w) und (x) ab. Die Ausbeuten pro Raum- und Zeiteinheit sind höher als bei allen anderen Reaktionen des elementaren Siliciums; katalysierende Metallzusätze sind nicht erforderlich.



Verbindungen mit mehr als 2 Si-H-Bindungen entstehen gegebenenfalls durch Disproportionierung, z. B. gemäß Gl. (y).



Als Beispiel sei die Herstellung von Propylsilantriol aus Silicium (98 % Si, 1,8 % Fe, 0,1 % Al, 0,1 % Ca), Propylen und Wasser angeführt. Die zur Auflösung der Siliciumkristalle erforderliche Menge Methanol wird bei der Hydrolyse des Propyltrimethoxysilans zurückgebildet und kann gegebenenfalls in Reaktion (z) zurückgeführt werden.



[79] US-Pat. 2389931 (1945), General Electric, Erf.: J. E. Sellers u. J. L. Davis.

[80] US-Pat. 2449821 (1943), General Electric, Erf.: C. E. Reed u. J. T. Coe.

[81] DAS 1102119 (1959), Wacker-Chemie, Erf.: E. Euk, J. Nickl, O. Harbich u. W. Schindelin.

[82] Siehe [4], S. 39–43.

[83] Belg. Pat. 661697 (1965), BASF, Erf.: E. Bonitz.

[84] Belg. Pat. 668907 (1966), BASF, Erf.: E. Bonitz.

[*] Für diese Untersuchungen wurde 1956/58 ein Rührbehälter aus V4A-Stahl mit einer Kugelmühle im halbrunden Bodenteil verwendet.

Steigt bei der Reaktion des Siliciums mit niederen Alkoholen die Temperatur über 250 °C, so können unter intensiver Wärmeentwicklung explosionsartig SiO₂, SiC, Ruß, H₂ und Kohlenwasserstoffe als ausschließliche Reaktionsprodukte entstehen.

III. Gegenüberstellung der beiden Verfahren

Beim „trockenen“ Verfahren ist der gasförmige Reaktionspartner stets in höherer Konzentration vorhanden als die feste, nur teilweise aktive Siliciumphase. Daher sind die Reaktionsprodukte Monosilane. Beim Suspensionsverfahren liegt die aktive Siliciumphase im Überschuß vor; der Reaktionspartner wird entsprechend seinem Verbrauch zudosiert. Als Folge davon treten als Primärprodukte Polysilane auf, die anfangs fest und später flüssig sind. Flüssige Polysilane sind autoxidabel und schützen daher die aktive Siliciumphase vor oxidischer Passivierung. Gebildete Polysilane wirken autokatalytisch. Aus flüssigen Polysilanen entstehen durch Einwirken Si-Si-Bindungen spaltender Verbindungen (z. B. Halogenverbindungen, Metallalkyle, Alkalimetalle, Basen) in homogener Reaktion Monosilane.

Beim „trockenen“ Verfahren kommt es auch nicht näherungsweise zur Einstellung chemischer Gleichgewichte. Für eine Rückführung unerwünschter Reaktionsprodukte sind die Verluste durch thermische Zersetzung zu groß. Beim Suspensionsverfahren dagegen können sich Gleichgewichte einstellen; die Rückführung unerwünschter Reaktionsprodukte ist möglich.

Das „trockene“ Verfahren erfordert Temperaturen um oder über 300 °C. Beim Suspensionsverfahren genügen in den meisten Fällen maximal 200 °C. Das „trockene“ Verfahren ist in der Wärmeabfuhr schwierig zu beherrschen. Beim Suspensionsverfahren dagegen kann die Reaktionswärme durch die Verdampfungswärme flüssiger Komponenten (Lösungsmittel, Reaktionspartner) kompensiert werden.

Verfahren, bei welchen Vermahlen und Umsetzung in getrennten Gefäßen durchgeführt werden, sind vorzuziehen. Um Spontanreaktionen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Mühlen zu kühlen. Trocken unter Luftzutritt gepulvertes Silicium, das in Flüssigkeiten aufgeschlämmt ist, kann beim Versuch die Reaktion zu starten, plötzlich reagieren. Vermahlen und Reaktionen in Alkoholen, Äthern, Estern und Ketonen sind besonders gefährlich.

Es scheint, daß jeder Stoff, der mit Silicium reagiert, auch Passivschichten aufbauen kann. Auch reine Halogene können beispielsweise nach Angreifen der Oberfläche die Siliciumkristalle für weiteren Halogenangriff passivieren. Diese dünnen Passivschichten können offensichtlich bei Temperaturerhöhung aufreißen und eine Spontanreaktion auslösen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist zu danken für die Unterstützung der am Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg durchgeführten Arbeiten. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Kautsky.

Eingegangen am 20. April 1965, ergänzt am 31. Januar 1966 [A 511]

[85] R. Ch. Freidlina, Je. Z. Tschukowskaja u. I. Zao, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 127, 352 (1959).