

# Bildung und Eigenschaften höher- und hochmolekularer Verbindungen von Elementen der 3., 4. und 5. Gruppe des Periodensystems<sup>[\*\*]</sup>

VON G. FRITZ <sup>[\*]</sup>

*Es werden die Unterschiede zwischen Verbindungen der Elemente Kohlenstoff und Silicium behandelt und die Rolle des Siliciums als Baustein von Grundgerüsten in der unbelebten Natur dargelegt. Von Kieselsäuren und Silicaten aus werden Aufbau und Eigenschaften der Silicone sowie von Verbindungen mit Si-C-Si-Gerüsten beschrieben. Die Möglichkeiten der Bildung hochmolekularer Verbindungen zwischen Elementen der 3. und 5. Gruppe des Periodensystems werden am Bornitrid und an Aluminium-Phosphor-Verbindungen besprochen.*

## 1. Einleitung

In der Natur kommt den festen und hochmolekularen Stoffen eine besondere Bedeutung zu. Diese festen Substanzen sind durch die Verknüpfung zahlreicher Einzelbausteine zu großen Verbänden gekennzeichnet. Ihre Eigenschaften sind sehr weitgehend durch die Kräfte bedingt, welche die Bauelemente zusammenhalten. Diese können rein elektrostatisch sein wie in Ionenkristallen, oder es sind metallische Bindungskräfte wie im Metallkristall und den intermetallischen Verbindungen, und schließlich kennen wir die gerichteten kovalenten Bindungskräfte, die den Zusammenhalt der Atome im Molekelverband bewirken. In vielen Fällen muß man die Beteiligung verschiedener Bindungsarten mit unterschiedlichen Anteilen annehmen. Diese Prinzipien finden wir beim Aufbau der Gerüstsubstanzen in der unbelebten Natur sowie in den biologisch wichtigen hochmolekularen Stoffen, z.B. Proteinen und Polysacchariden. Ihr Aufbau geht zu einem wesentlichen Teil auf die Fähigkeit des Kohlenstoffatoms zur Bildung von C-C-Bindungen zurück.

## 2. Unterschiede der Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen

Ein Blick unter die dünne Kruste der belebten Welt läßt erkennen, daß beim Aufbau der Erdkruste Gerüstsysteme benutzt werden, in denen das Element Silicium mit seiner großen Neigung zur Bildung der Si-O-Si-Gruppierung die Schlüsselstellung einnimmt. Kohlenstoff und Silicium stehen im Periodensystem der Elemente untereinander. Sucht man nach einem Verständnis für ihre unterschiedlichen Funktionen in der Natur und damit nach allgemeinen Prinzipien zum Aufbau von anorganischen Hochpolymeren, so erscheint es zweckmäßig, zunächst die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten der Kohlenstoff- und Siliciumatome aufzuklären.

[\*] Prof. Dr. G. Fritz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[\*\*] Vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte e.V. in Wien am 27. September 1966.

Kohlenstoff hat im Grundzustand die Elektronenanzahl  $1s^2 2s^2 2p^2$ , Silicium  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Im Unterschied zum C-Atom vermag das Si-Atom sein freies 3d-Niveau zur Bildung von Koordinationsverbindungen und zur Einbeziehung freier Elektronenpaare von Verbindungspartnern zur Bindungsverstärkung zu nutzen. Während der Kohlenstoff Mehrfachbindungen ( $\pi$ -Bindungen) zur Bindungsverstärkung eingehen kann, die gleichzeitig die Voraussetzung für die in der Kohlenstoffchemie so wichtigen Polymerisations- und Polyadditionsreaktionen sind, vermag das Silicium keine entsprechenden Mehrfachbindungssysteme zu bilden. Die Elektronegativität des Siliciums ist kleiner als die des Kohlenstoffs (Si 1,8; C 2,5), und demzufolge sind die polaren Anteile in entsprechenden Verbindungen des Siliciums größer als in denen des Kohlenstoffs. Diese Erscheinung bestimmt beim Silicium zusammen mit der Möglichkeit zur Bildung von Koordinationsverbindungen sehr weit das chemische Verhalten. So ist zu verstehen, daß  $\text{CCl}_4$  wasserbeständig ist,  $\text{SiCl}_4$  aber sehr leicht unter Bildung der Si-O-Si-Gruppierung hydrolysiert. Schließlich unterscheiden sich die Bindungsenergien von Verbindungen des Siliciums und des Kohlenstoffs teilweise recht erheblich (Si-Si 53, C-C 83, Si-O 108, C-O 85, Si-H 75, C-H 99 kcal/mol)<sup>[1]</sup>.

## 3. Aufbau von Kieselsäure und Silicaten

Die Unterschiede zwischen Silicium und Kohlenstoff zeigen sich besonders deutlich bei ihren Oxiden.  $\text{CO}_2$  ist eine Molekülverbindung – im Gaszustand liegen freie  $\text{CO}_2$ -Molekeln vor –  $\text{SiO}_2$  dagegen ist ein hochmolekularer Stoff, dessen Formel lediglich die stöchiometrische Zusammensetzung angibt. Das Si-Atom steht in der Mitte eines Tetraeders, die Sauerstoffatome in den Ecken, und die einzelnen Tetraeder sind über je ein Sauerstoffatom verbunden.

Den Silicaten liegen ebenfalls  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zugrunde. Die einfachste und sauerstoffreichste Kieselsäure ist die Orthokieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , die zur Abspaltung von Wasser unter Bildung der Si-O-Si-Gruppierung neigt (Abb. 1).

[1] T. Cottrell: The Strength of Chemical Bonds. Butterworths, London 1958, 2. Aufl., S. 270–280.

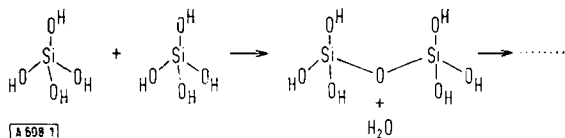


Abb. 1. Kondensation der Orthokieselsäure.

Isolierte  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder finden wir in den Inselstrukturen, z.B. im Olivin ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Die Art der Verknüpfung bestimmt den Typ des Silicates (Abb. 2).

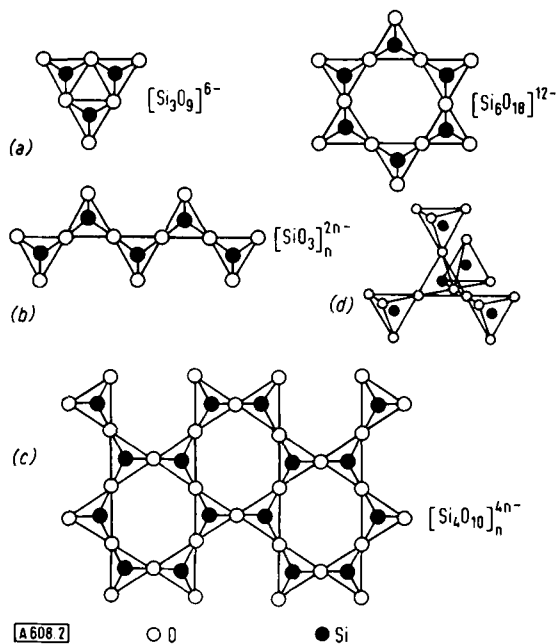


Abb. 2. Strukturen der Silicate. (a) Ringstruktur  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ;  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ ; (b) Kettenstruktur  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ ; (c) Schichtstruktur  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$ ; (d) Raumnetzstruktur. (Über jedem Si-Atom liegt ein O-Atom, das nicht eingezeichnet ist.)

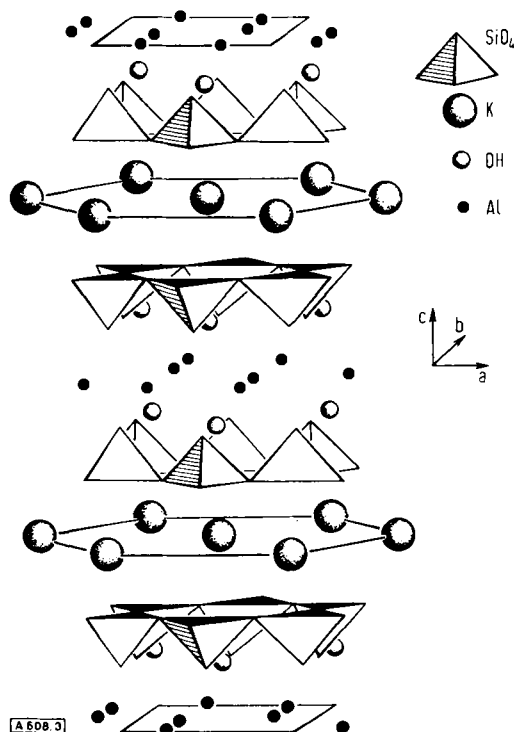


Abb. 3. Aufbau des Muskovits ( $\text{KAl}_2\text{OH} [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ).

Eine wesentliche Variation in diesem Bauprinzip gewinnt die Natur durch Ersatz der Silicium- durch Aluminium-Ionen, deren Radien sich nur relativ wenig unterscheiden ( $\text{Si}^{4+}$  0,41 Å;  $\text{Al}^{3+}$  0,5 Å). Das Aluminium-Ion übernimmt dabei die Vierer-Koordination des Siliciums. Dadurch steigt die negative Ladung des Anionengerüsts um je eine Einheit pro eingeführtes Aluminium-Ion. Zur Kompensation dieser negativen Ladungen sind in den weitmaschigen Alumosilicat-Anionen Kationen eingebaut, wie es z.B. am Muskovit (Abb. 3) zu erkennen ist.

Eine in der Natur besonders umfangreiche Gruppe von Alumosilicaten haben wir in den Raumgitterstrukturen vorliegen, zu denen die Feldspäte zählen. Als typisch mag der Orthoklas  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  gelten.

Die bisher behandelten hochpolymeren Substanzen sind kristallin. Der Aufbau des Kristalls ist durch die periodische Anordnung der Bausteine im Gitter gegeben. Wenn wir diesen regelmäßigen Aufbau stören, können wir zu glasartigen Substanzen kommen. In Abbildung 4 ist die Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Quarzglas schematisch dargestellt (vgl. dazu die Anordnung im kristallinen Quarz, Abb. 2d).

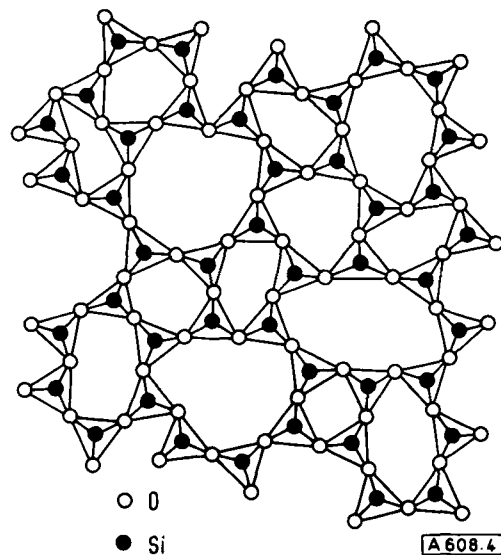
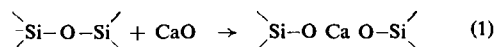


Abb. 4. Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Quarzglas. (Über jedem Si-Atom liegt ein O-Atom, das nicht eingezeichnet ist.)

Der glasige Zustand bildet sich aus, weil die in der Schmelze entstandenen unregelmäßigen Verknüpfungen der Tetraeder infolge der Zähigkeit der Schmelze beim Abkühlen zunächst erhalten bleiben. Nicht nur das  $\text{SiO}_2$  bildet ein Glas, auch  $\text{B}_2\text{O}_3$ , kondensierte Phosphate, Oxide des Arsens, Antimons, Sells u.a. und viele organische Hochpolymere treten als Gläser auf. Der glasige Zustand ist gegenüber dem kristallinen instabil. Bei den Alkali- und Erdalkaligläsern werden Metalloxide in das Tetraedernetzwerk eingelagert (Gl. (1)).



Es entstehen Trennstellen, und damit wird die Erweichungstemperatur des Glases herabgesetzt und die Viscosität erniedrigt<sup>[2]</sup>. Je beweglicher das Netzwerk durch Trennstellen wird, umso leichter ordnen sich die Bausteine zum Kristallgitter. Diesen Vorgang, den man an allen Silicatgläsern beobachten kann, bezeichnet man als „Entglasen“.

[2] A. Dietzl, Naturwissenschaften 29, 537 (1941); 31, 22, 110 (1943); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 9 (1942).

#### 4. Aufbau von Siliconen

Die Si–O–Si-Bindung bedingt durch ihre Festigkeit die hohe Beständigkeit der Silicate und Silicatgläser; jedoch sind diese Stoffe spröde und nicht unempfindlich gegen Laugen und somit nicht immer zu verwenden. Denken wir uns im Gerüst eines solchen Quarzglas Sauerstoffatome der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder durch organische Gruppen (z.B. durch CH<sub>3</sub>) ersetzt, die sich nicht mehr mit den nächsten Tetraedern verknüpfen können, so werden gewisse Einheiten (z.B. lange Ketten mit Si–O–Si-Skelett) aus dem SiO<sub>2</sub>-Glas herauspräpariert. Damit leiten sich Stoffe aus den Silicaten ab, die einerseits noch Merkmale des Silicatgerüsts besitzen, andererseits Eigenschaften haben, die auf die Si–CH<sub>3</sub>-Gruppen zurückgehen. Abbildung 5 möge diesen Zusammenhang erläutern.

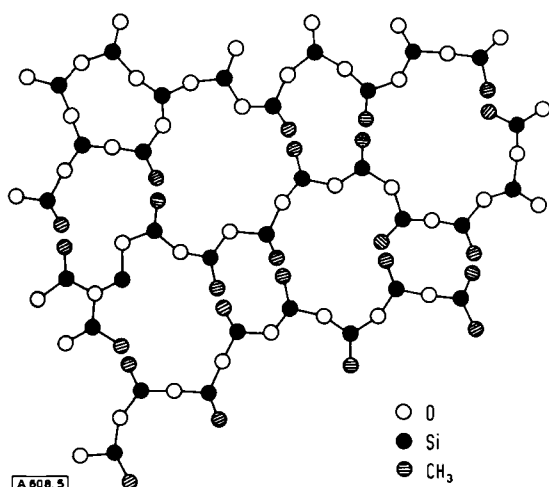
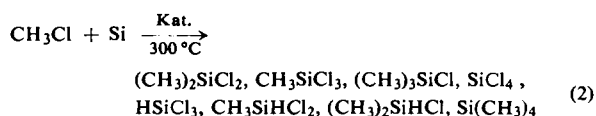


Abb. 5. Ableitung des Aufbaus eines Silicons aus der Struktur eines Kieselsäureglases. (Über dem Si-Atom liegt noch ein O-Atom, das nicht eingezeichnet ist.)

Solche Verbindungen bezeichnet man als Organosiloxane oder Silicone<sup>[3, 4]</sup>. In der angedeuteten Weise vermag man nicht zu dieser Verbindungsgruppe zu gelangen, die in der Natur auch nicht zu finden ist. Zur Gewinnung der Silicone muß man zunächst aus dem SiO<sub>2</sub> durch Reduktion Silicium gewinnen und aus diesem Alkyl-chlorsilane darstellen. Sie lassen sich durch Umsetzung von SiCl<sub>4</sub> mit Methylmagnesiumchlorid oder besser durch „direkte“ Synthese gewinnen. Elementares Silicium wird mit Methylchlorid umgesetzt, wobei Katalysatoren für den Ablauf und die Lenkung der Reaktion sehr wesentlich sind. Bei der Umsetzung bildet sich ein Gemisch von Siliciumhalogeniden; am wertvollsten ist (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (Gl. (2)).

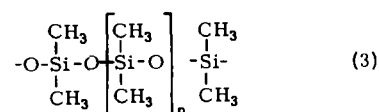


[3] W. Noll: Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960, S. 193.

[4] E. G. Rochow: Einführung in die Chemie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1956.

Diese technisch durchgeführte Reaktion („Rochow-Synthese“) wurde etwa zur gleichen Zeit auch von R. Müller beobachtet<sup>[4]</sup>.

Wie wir anfangs gesehen haben, ist die SiCl-Gruppe leicht hydrolytisch spaltbar, wobei zunächst Silanole gebildet werden. Diese haben ähnlich wie Orthokieselsäure eine große Neigung zur Wasserabspaltung unter Bildung der Si–O–Si-Gruppierung (Gl. (3)), wobei z.B. aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> lange Ketten entstehen.



Beim (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl besteht nur eine solche Verknüpfungsmöglichkeit, beim CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> dagegen drei, so daß damit die Möglichkeiten zum Aufbau linearer und räumlich vernetzter Strukturen gegeben sind. Die physikalischen Eigenschaften der Kondensationsprodukte können dadurch weitgehend variiert werden.

Die linear verbundenen Organosiloxane sind Öle oder bei sehr langen Ketten gummielastische Stoffe. Die weitgehend vernetzten Substanzen, die Siliconharze, kommen mit zunehmender Vernetzung dem Kieselsäureglas immer näher. Die Silicone sind heute beliebte synthetische Werkstoffe, weil in ihnen Eigenschaften der Si–O–Si-Bindung der Silicate mit charakteristischen Merkmalen organischer Gruppen kombiniert sind. Der polare Anteil der Si–O–Si-Bindung beträgt etwa 50 %. Durch Einbeziehung der Elektronen des Sauerstoffs in das 3d-Niveau des Siliciums haben wir eine Bindungsverfestigung durch  $\pi$ -Anteile. Die Si–C-Bindung in der SiCH<sub>3</sub>-Gruppe ist etwa zu 88 % kovalent, zu 12 % polar. So erklären sich die hohe thermische Beständigkeit, die hydrophoben Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse.

In Anlehnung an die Chemie der Silicone können Gerüstsysteme aufgebaut werden, in denen Si–O–Si-Gruppen z.B. durch Si–O–Al, Si–O–Sn, Si–O–Ti oder Si–O–P ersetzt sind<sup>[5]</sup>.

#### 5. Aufbau von Carbosilanen

Mit dem O-Atom ist die CH<sub>2</sub>-Gruppe isoelektronisch. Verbindungen, in denen die Silicium-Atome über je ein Kohlenstoff-Atom (bei Ketten oder einfachen Ringen über eine CH<sub>2</sub>-Gruppe) verbunden sind („Carbosilane“), bilden sich vor allem über Radikalreaktionen bei der thermischen Spaltung von Tetramethylsilan und den Methylchlorsilanen<sup>[6]</sup>. Beim thermischen Zerfall des Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und der Methylchlorsilane in der Gasphase entstehen Gemische ölig, teerartiger und auch kristalliner Verbindungen, deren Molekülgerüst im wesentlichen aus alternierend angeordneten Silicium- und Kohlenstoff-Atomen besteht. Ringförmige Verbindungen werden bevorzugt gebildet<sup>[7]</sup>. Abbildung 6 zeigt einige der niedermolekularen Vertreter.

[5] K. A. Adrianov: Metal Organic Polymers. Interscience, New York 1965.

[6] G. Fritz, Fortschr. chem. Forsch. 4, 460 (1964); G. Fritz, J. Grobe u. D. Kummer, Advances inorg. Chem. Radiochem. 7, 349, 1965.

[7] G. Fritz, H. J. Buhl u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 327, 165 (1964).

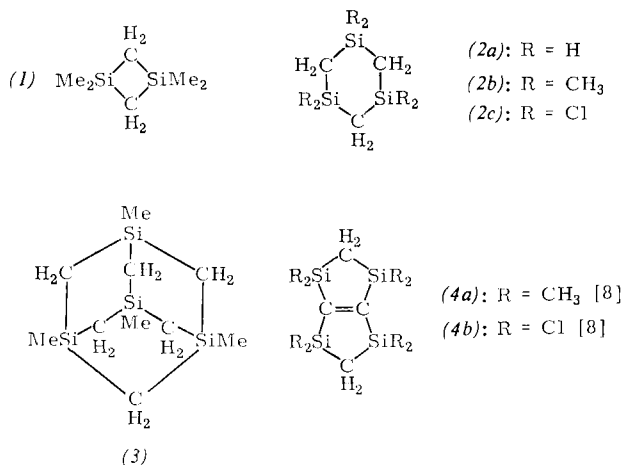
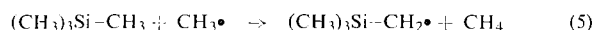
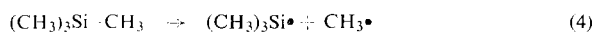


Abb. 6. Einige niedermolekulare Carbosilane, die durch Pyrolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  und der Methylchlorosilane zugänglich wurden. Die SiH-haltigen Verbindungen wurden aus den SiCl-haltigen mit  $\text{LiAlH}_4$  dargestellt (Me: Methyl).

Die Bildung der Carbosilane ist auf die primäre Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung im  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  um  $700^\circ\text{C}$  zurückzuführen, bei der Methyl- und Silylradikale entstehen (Gl. (4)). Die Methylradikale reagieren weiter nach Gl. (5).



Die Kombination der Radikale führt zum Grundkörper  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Nach diesem Prinzip ist auch der Aufbau der noch wenig untersuchten höher- und hochmolekularen Stoffe zu verstehen. Diesen kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie sich durch thermische Nachbehandlung in noch höhermolekulare Verbindungen überführen lassen, ohne daß es dabei zu einer Abscheidung von Silicium und Kohlenstoff kommt. Es bilden sich außerordentlich unterschiedliche hochmolekulare Verbindungen, von der einfachen  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Kette bis zum Siliciumcarbid.

Die Eigenschaften der Carbosilane sind sehr weitgehend durch den Charakter der Si-C-Bindung bestimmt. Dementsprechend sind die vollständig methylierten Verbindungen sehr reaktionsträge und nur unter extremen Bedingungen solvolytisch zu spalten. Die SiCl-haltigen Verbindungen sind weiteren Umsetzungen zugänglich. So besteht die Möglichkeit, durch Hydrolyse dieser SiCl-Gruppen Si-C-Si-Gerüste über Si-O-Si-Gruppen zu verknüpfen oder die SiCl- in SiH-Gruppen zu überführen und diese zu oxidieren.

## 6. Hochpolymere mit Si-Netzen und Siloxene

Die Neigung zur Bildung hochmolekularer Verbindungen über Radikalreaktionen ist in der Chemie des Siliciums stark ausgeprägt. Das ist auch an Verbindungen zu erkennen, deren Gerüst aus Si-Si-Bindun-

[8] G. Fritz, R. Haase, E. Krahé, H. Scheer, D. Kummer u. H.G. v. Schnering, unveröffentlicht.

gen besteht. So läßt sich aus  $\text{SiH}_4$  thermisch  $(\text{SiH})_x$  erzeugen<sup>[9]</sup>; aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  bilden sich die höheren Siliciumchloride bis zum  $(\text{SiCl})_n$ <sup>[10]</sup>; aus  $\text{SiH}_4$  und Äthylen erhält man u.a.  $(\text{SiCH}_3)_x$ <sup>[11]</sup>. In den hochmolekularen Verbindungen  $(\text{SiH})_x$ ,  $(\text{SiCH}_3)_x$  und  $(\text{SiCl})_x$  ist jedes Silicium-Atom mit drei weiteren Silicium-Atomen direkt verbunden.

Der Weg zu hochmolekularen Verbindungen muß nicht ausschließlich bei den kleinen Bausteinen (Monomeren) beginnen und über Aufbaureaktionen (Kondensation, Polymerisation) zu größeren Verbänden führen, sondern sie können auch in kristallographisch definierten Strukturen vorgebildet sein und daraus

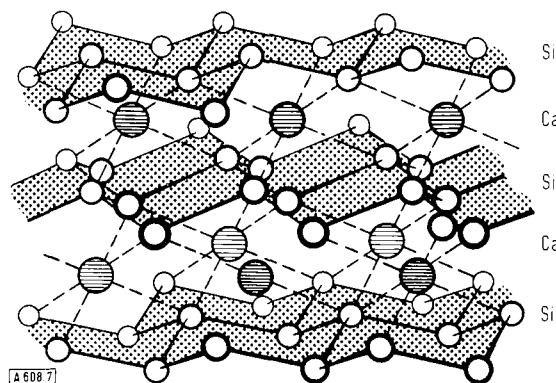
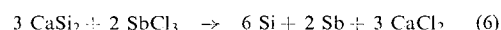


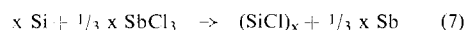
Abb. 7. Struktur des  $\text{CaSi}_2$ .

durch entsprechende Umsetzungen vorsichtig herauspräpariert werden. So bildet  $\text{CaSi}_2$  ein Schichtengitter (Abb. 7)<sup>[12]</sup>.

Um die Silicium-Netze freizulegen, muß das die Schichten verbindende Calcium-Atom herausgelöst oder gegen ein einwertiges Atom oder ein Radikal ausgetauscht werden. Dies gelingt durch Reaktionen des  $\text{CaSi}_2$  mit einer  $\text{SbCl}_3$ -Schmelze<sup>[13]</sup>. Zunächst wird das Silicium nach Gl. (6) freigelegt, leider aber je



nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger chloriert (Gl. (7)).



Das abgeschiedene Antimon läßt sich mit Jod in  $\text{SbJ}_3$  überführen und mit wasserfreien organischen Lösungsmitteln aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Das übrigbleibende Silicium ist, wie zu erwarten, äußerst reaktionsfähig. So reagiert es bereits mit Wasser unter stürmischer  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Beim Erwärmen lagert es sich in normales Silicium um. Auch durch direkte Umsetzung des in  $\text{CCl}_4$  suspendierten  $\text{CaSi}_2$  mit Chlor oder  $\text{JCl}$  läßt sich diese Form des Siliciums sowie das

[9] A. Stock, P. Stiebeler u. F. Zeidler, Chem. Ber. 56, 1695 (1923).

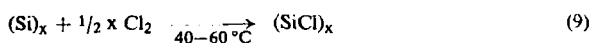
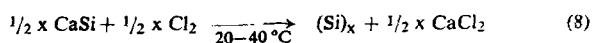
[10] R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 395 (1939).

[11] G. Fritz, Z. Naturforsch. 5b, 395 (1950).

[12] J. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).

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

durch Weiterchlorierung entstehende  $(\text{SiCl})_x$  erhalten [14, 15],



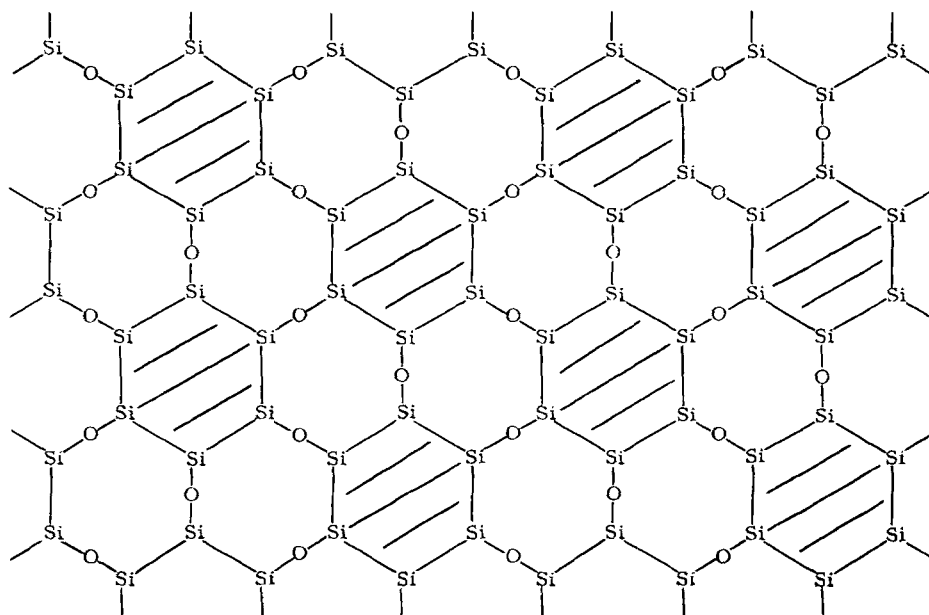
Dabei liegen das so gewonnene  $(\text{SiCl})_x$  und seine Derivate in der lepidoiden Form vor, d.h. im idealisierten Zustand in einer Schicht, auf der alle funktionellen Gruppen des unlöslichen Stoffes jeder Reaktion auf der Oberfläche direkt zugänglich sind.

H. Kautsky [16] versuchte, das Calcium aus dem  $\text{CaSi}_2$ -Schichtengitter herauszulösen und durch Wasserstoffatome zu ersetzen, um den Zusammenhang der Schichten zu lösen und damit zum polymeren lepidoiden  $(\text{SiH})_x$  zu gelangen. Das gelingt aber nicht, da beim Austausch von Calcium gegen Wasserstoff die Säurerest-Ionen und der Sauerstoff des Lösungsmittels in die Umsetzung einbezogen werden, so daß sich eine sauerstoffhaltige, permutoide, hochpolymere Substanz der Zusammensetzung  $(\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6)_n$  bildet [16]. In die Siliciumschicht sind die O-Atome so eingelagert, daß jeweils Silicium-Sechsringe entstehen, die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Diese Substanz reagiert sehr schnell und quantitativ

einer idealen Oberfläche durchführen lassen, so daß hier Modellsubstanzen zugänglich werden. Ein zweites sehr interessantes Merkmal dieser Verbindungen finden wir in der Farbe und Fluoreszenz dieser Stoffe [17]; z.B. bildet Dibromsiloxen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  ein orange Derivat (zwei  $\text{OCH}_3$ -Gruppen), Tetrabromsiloxen eine rote Verbindung (vier  $\text{OCH}_3$ -Gruppen). Es ist zu erwarten, daß die Aufklärung dieser Erscheinung am Siloxen-Netz und an den hochmolekularen Siliciumverbindungen unsere Kenntnis über Farbe, Fluoreszenz und Energieübertragung auf Oberflächen erheblich erweitern wird.

## 7. Hochmolekulare Verbindungen zwischen Elementen der 3. und 5. Gruppe des Periodensystems

Graphit und Bornitrid (Abb. 9) bilden sehr ähnliche Schichtgitter. Die Gruppen B-N und C-C sind isoster;  $(\text{BN})_x$  ist zum Unterschied von Graphit weiß und ein Nichtleiter. Seine hohe thermische Beständigkeit ermöglicht damit eine Verwendung als wertvolles Isolier- und Schmiermittel bei höheren Temperaturen. Bei  $1400^\circ\text{C}$  und 7000 atm läßt sich das Bornitrid mit



[A 608. 8]

Abb. 8. Aufbau eines Siloxen-Netzes (die  $\text{Si}_6$ -Ringe sind schraffiert). Die vierte Valenz am Si-Atom ist durch H-Atome besetzt, die z.B. gegen Halogene ausgetauscht werden können [16]

zu stöchiometrisch definierten Oberflächenverbindungen, ohne daß die Grundstruktur, das Netz, verändert wird. Es handelt sich bei solchen Reaktionen um Substitutionen der  $\text{SiH}$ -Gruppen auf der Oberfläche. Abbildung 8 veranschaulicht den Aufbau des Siloxens. Damit sind reaktionsfähige Gruppen auf der Schicht vorhanden, über die sich chemische Umsetzungen an

der graphitähnlichen Struktur auch in ein solches mit Diamantstruktur umwandeln, das erst bei  $1900^\circ\text{C}$  verbrennt und so hart wie Diamant ist.

Die Chemie der niedermolekularen Bor-Stickstoff-Verbindungen ähnelt bisweilen der Kohlenstoff-Chemie. Während beim Aufbau von Molekülverbindungen zwischen Verbindungen der Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems Substitutionen, Kondensationen

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

[15] E. Hengge u. G. Scheffler, Mh. Chem. 95, 1450 (1964).

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

[17] H. Kautsky, Kolloid-Z. 102, 1 (1943); E. Hengge, Chem. Ber. 95, 648 (1962).

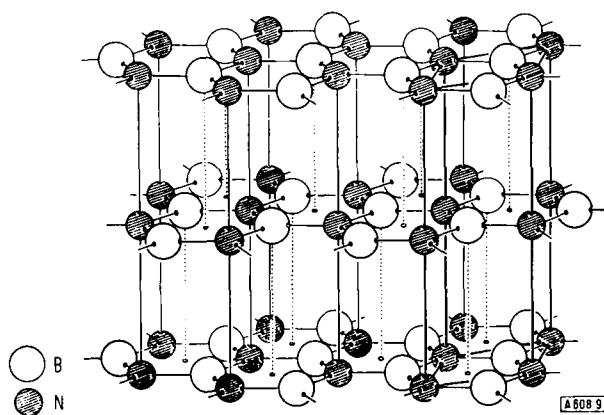


Abb. 9. Gitter des Bornitrids.

und Additionen im Vordergrund stehen, sind bei Verbindungen zwischen Elementen der 3. und 5. Gruppe auf Grund des Elektronenaufbaus Adduktbildungen oft der erste Reaktionsschritt. Aus den Addukten lassen sich durch Abspalten von Atomen und Gruppen

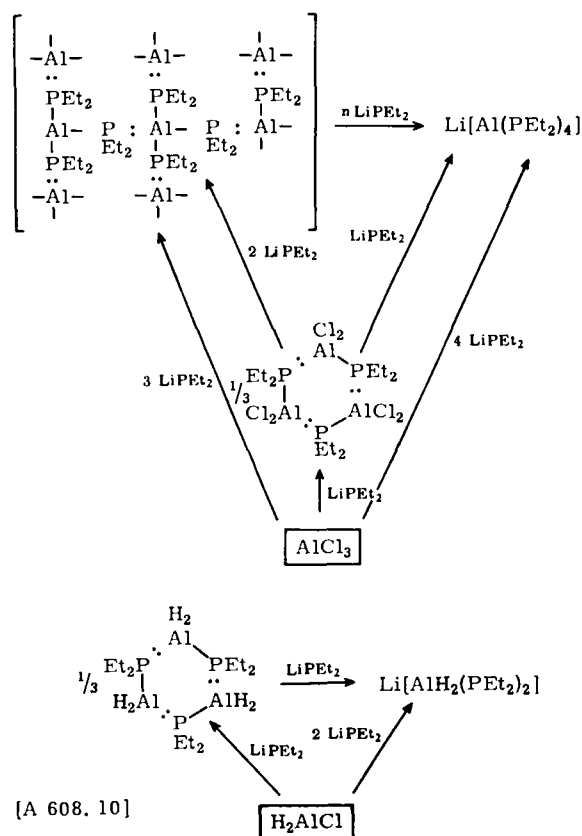
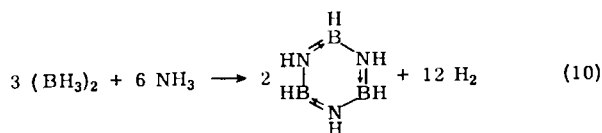


Abb. 10. Reaktionen von  $\text{AlCl}_3$  und von  $\text{H}_2\text{AlCl}$  mit  $\text{LiPEt}_2$  ( $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ ).

interessante Verbindungen aufbauen, wie als Beispiel die Bildung des Borazols<sup>[18]</sup> aus  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{NH}_3$  zeigt (Gl. (10)).



Bei der Verbindungsbildung zwischen Aluminium und Phosphor ist dieser Weg nicht befriedigend, obwohl auch hier die Neigung zur Bildung von Addukten das chemische Verhalten weitgehend bestimmt<sup>[19]</sup>. Zu hochmolekularen Verbindungen gelangen wir, wenn die Zahl der koordinationsfähigen Gruppen am Aluminium größer als eins ist<sup>[20]</sup>. In diesen Fällen vollzieht sich eine weitergehende Vernetzung, die dann am vollständigsten ist, wenn drei  $\text{PR}_2$ -Gruppen am Aluminium stehen.

In den meisten behandelten Substanzgruppen ist die Bindung zwischen den einzelnen Gruppen überwiegend homöopolar mit einem mehr oder weniger großen polaren Anteil. Ein Teil der Eigenschaften wie die Löslichkeit und die Möglichkeiten der solvolytischen Spaltung sind daraus verständlich. Bestimmend für die Beständigkeit ist oft die Neigung zur Bildung der Sauerstoffverbindungen. Bei den in der Natur vorliegenden Silicatgerüsten ist die optimale Möglichkeit erfüllt. Mit den Aluminium-Phosphor-Verbindungen finden wir uns am anderen Ende der Skala: es handelt sich um sehr leicht oxidierbare, meist selbstentzündliche Stoffe.

Wir waren ausgegangen von der Gegenüberstellung der Elemente Silicium und Kohlenstoff als Bausteine in den Gerüstsubstanzen der belebten und unbelebten Natur. In der Variation dieser in der Natur verwendeten Bausysteme hat der Chemiker eine Vielzahl von Möglichkeiten zum Aufbau heute bereits unentbehrlicher hochmolekularer Stoffe, Möglichkeiten, die theoretisch und anwendungsmäßig noch lange nicht ausgeschöpft sind und somit den Reiz der Chemie mitbestimmen.

Eingegangen am 16. März 1967 [A 608]

[18] A. Stock: Hydrides of Boron and Silicon. Cornell University Press, Ithaca und Oxford University Press, London 1933; F. G. A. Stone, Quart. Rev. (Chem. Soc. London) 9, 174 (1955).

[19] R. Hölte u. F. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 197, 93, 102 (1951); N. Davidson u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 316 (1942).

[20] G. Fritz u. G. Trenczek, Z. anorg. allg. Chem. 331, 206 (1964).