

68. Robert Schwarz und Christine Danders: Einige neue Halogenide des Siliciums, VII. Mitteilung*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg, Pr.]

(Eingegangen am 30. April 1947.)

Es wird ein harzartiges, plastisches, dehnbares Siliciumchlorid der Formel $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$ beschrieben, das im Abschreckrohr aus Siliciumtetrachlorid-Dampf in einer Stickstoffatmosphäre bei etwa 1250° erhalten wurde.

Bei der Hydrolyse eines 6-gliedrigen Siliciumchlorids entsteht ein festes, weißes Hydroxyl-Derivat, für das mittels des thermischen Abbaus die Formel $\text{Si}_6(\text{OH})_{10}\text{O}_2$ ermittelt wurde. Die Verbindung kann als „Oktoxy-silico-adipinsäure“ bezeichnet werden.

Für eine bei 60–70° i. Vak. siedende Fraktion der in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellten Siliciumchloride ergab sich die Formel $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}\text{H}_2$.

1.) Über ein Chlorid der Formel $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$.

Bei der Darstellung der höheren Siliciumchloride im Abschreckrohr wurde schon bei den ersten Versuchen gelegentlich der Reinigung der Apparatur ein an der gekühlten Wand haftender zäher Belag beobachtet. Dieser war ungem. luftempfindlich, entzündete sich gelegentlich beim Kratzen oder Reiben und zersetzte sich in Kalilauge äußerst stürmisch, meist sogar unter Feuererscheinung.

Die Entstehung des Belags im Abschreckrohr neben dem in die Vorlage abfließenden zähflüssigen Öl des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ fiel vor allem von dem Augenblick an auf, wo wir statt der kupfernen Apparatur eine solche aus Quarzglas verwendeten¹⁾. Wir beobachteten, daß bei Versuchen in einer Stickstoff- statt in einer Wasserstoffatmosphäre die Ausbeute an dem zunächst erwünschten 22-Chlorid zurückging. Statt dessen trat das feste Reaktionsprodukt im Rohr selbst so erheblich in Erscheinung, daß das Quarzglas schließlich ganz undurchsichtig wurde.

Offenbar steht diese Erscheinung im Zusammenhang mit dem verschiedenen Wärmeleitvermögen von Wasserstoff und Stickstoff und den dadurch verursachten wesentlich veränderten thermischen Bedingungen im Abschreckrohr. Die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs beträgt bei 300° 273×10^{-3} Kcal./h, m, °C, die des Stickstoffs 34×10^{-3} Kcal./h, m, °C. Das etwa siebenmal bessere Leitvermögen des Wasserstoffs bedingt bei gleicher Belastung eine höhere Stabtemperatur in Stickstoff und bei gleicher Temperatur des Stabes einen wesentlich höheren Temperaturgradienten, daher eine tiefere Durchschnittstemperatur im wasserstoffgefüllten Reaktionsrohr. Messungen mit Hilfe eines optischen Pyrometers bestätigten diese Schlußfolgerung. Beispielsweise lag bei einer Stromstärke von 18 Amp. die Temperatur des Siliciumstabes in Stickstoff um 110° höher als in Wasserstoff.

Wir arbeiteten bei der Darstellung des neuen Chlorids in einer Stickstoffatmosphäre bei 18 Amp. und etwa 160 Volt mit einer Stabtemperatur von 1270° und erhielten bei einer Versuchsdauer von 16 Stdn. eine Ausbeute von

* VI. Mitteil.: Ztschr. Anorg. Chem. **253**, 273 [1947].

¹⁾ Beschrieben von R. Schwarz, Journ. prakt. Chem. [2] **161**, 137 [1942].

etwa 5 g des harzartigen Produktes. Da es sich bei diesem Stoff lediglich um ein noch höhermolekulares Siliciumchlorid mit einer über die 10-Zahl hinausgehenden Siliciumkette handeln konnte, erweckte er unser Interesse und veranlaßte uns zu einer Untersuchung, über deren Ergebnis im folgenden berichtet wird.

Es stellte sich heraus, daß das feste Chlorid in Äther löslich ist und somit aus dem Abschreckrohr herausgelöst werden konnte. Dies mußte selbstverständlich unter völligem Luftabschluß geschehen. Alle Öffnungen des Abschreckrohres wurden mit ungefetteten Normalschliffkappen, die wo nötig mit Siegelack nachgedichtet wurden, verschlossen. Durch den oberen Einlaßstutzen wurde scharf getrockneter, frisch destillierter Äther vermittlems eines trocknen Stickstoffstromes in die Apparatur gedrückt, mit dem Wandbelag in Berührung gebracht und etwa 1 Stde. darin belassen. Es bildete sich eine blassgelbe Lösung. Diese wurde mit allen Vorsichtsmaßnahmen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einen Kolben abgelassen, in dem sich mit herausgespülter schwarzer Siliciumschlamm zu Boden setzte. Die äther. Lösung wurde aus dem Kolben in geeigneten Anteilen in das Zersetzungsgefäß der Analysenapparatur übergeführt. Wurde nun der Äther i. Vak. verdampft, so schied sich an der Gefäßwand ein fester, fast farbloser Film ab, der von Resten adsorbierten Äthers durch Erwärmen bis auf etwa 90° befreit wurde. Auf diese Weise hatten wir die neue Verbindung, ein festes hochmolekulares Siliciumchlorid in Händen. Es handelt sich bei ihr freilich nicht um einen wirklich festen Stoff, sondern um ein harz- oder kautschukartiges Produkt²⁾. Zusammensetzung und Kettenlänge wurden nach der üblichen Analysenart durch Zersetzung mit reiner Kalilauge unter Messung des dabei freiwerdenden Wasserstoffs, Bestimmung des Siliciums und des Chlors in aliquoten Teilen der entstandenen Alkalisilikatlösung ermittelt. Wie sich an Hand der Analysendaten (Tafel 1) und der Zusammenstellung theoretischer Werte in der Tafel 2 ergibt, entspricht die Zusammensetzung des Chlorids der Formel $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$.

Offen bleibt die Frage, ob es sich bei diesem harzartigen Chlorid um eine einheitliche Verbindung oder um ein Gemisch von Isomeren oder auch um ein Gemisch von „Polymerhomologen“ handelt. Die Art der Isolierung durch die Auflösung in Äther gestattet die Zerlegung etwaiger Gemische nicht, und die Analyse kann nur einen Durchschnittswert für die Kettenlänge angeben. Wahrscheinlich bleibt auch in dem Harz adsorptiv eine gewisse Menge des zähflüssigen 22-Chlorids hängen, so daß der erhaltene Wert etwas niedriger sein dürfte als der des völlig reinen neuen Chlorids. In jedem Fall sind wir aber in der Lage, auf Grund unserer Analysen die untere Grenze der erreichten Kettenlänge anzugeben. Diese umfaßt also mindestens 25 Siliciumatome und ist damit überraschend groß.

²⁾ Ein Röntgenogramm konnten wir leider bisher nicht aufnehmen. Es dürfte aber keinem Zweifel unterliegen, daß die Verbindung amorph ist. Vielleicht wird sie auch ähnlich wie Kautschuk oder polymeres Phosphornitrilchlorid in gedehntem Zustand Interferenzen aufweisen.

Tafel I. Analysendaten.

Lfd. Nr.	Si	Cl	Wasserstoff		Atomverhältnis Si : Cl : H
			in cem	in g	
1.	0.0461	0.1203	—	—	1 : 2.066 : —
2.	0.1736	0.4570	132.80	0.01194	1 : 2.083 : 1.929
3.	0.0194	0.0511	14.97	0.0014	1 : 2.079 : 1.943
4.	0.0574	0.1513	43.56	0.0039	1 : 2.085 : 1.915
Mittelwert von 2—4					1 : 2.082 : 1.929
Theoretischer Wert für $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{32}$					1 : 2.080 : 1.920

Tafel 2. Theoretische Werte der Atomverhältnisse Si : Cl : H bei verschiedenen höheren Siliciumchloriden.

Formel	Atomverhältnis Si : Cl : H
$\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$	1 : 2.200 : 1.800
$\text{Si}_{15}\text{Cl}_{32}$	1 : 2.135 : 1.865
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{42}$	1 : 2.100 : 1.900
$\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$	1 : 2.080 : 1.920
$\text{Si}_{30}\text{Cl}_{62}$	1 : 2.066 : 1.933

Hatte das Silicium schon im $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ und dessen Hydrolysenprodukt, der „Silicosebacinsäure“, an Kohlenstoff erinnernde Ketten gebildet, so offenbart es nun in einer Verbindung mit 25-gliedriger Kette wahrhaft „organische“ Fähigkeiten. Bei einem Molekulargewicht von 2546 handelt es sich bei $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{32}$ um ein eukolloides anorganisches Riesenmolekül. Daraus erklärt sich denn auch der glas- oder harzartige Charakter der Substanz.

Ihre Existenzmöglichkeit verdankt eine derartige Verbindung (der Einfachheit halber sprechen wir von einer Verbindung, obgleich wir uns darüber klar sind, daß sowohl ein Gemisch von Isomeren wie auch von Polymerhomologen vorliegen kann) offenbar dem günstigen Verhältnis der Ionenradien bzw. den im vorliegenden Fall einer homöopolaren Verbindung zu verwendenden kovalenten, „normalen Valenzradien“ nach L. Pauling³⁾. Diese errechnen sich für Si zu 1.17 Å, für Cl zu 0.99 Å⁴⁾. Wie leicht ersichtlich, fügt sich das Chlor mit seinem nur wenig kleineren Radius vorzüglich in das Gebäude einer Si-Si-Si-Kette ein; es entsteht ein stereochemisch geschlossenes Gebilde, dem eine gewisse Stabilität eigen sein muß.

Es verdient erwähnt zu werden, daß A. Besson und L. Fournier⁵⁾ bei ihren Versuchen „zur Gewinnung neuer Siliciumchloride der Silicomethanreihe“ offenbar auch bereits eine „feste“ langkettige Verbindung in Händen gehabt haben, für die sie freilich eine von der unseren stark abweichende Zusammensetzung angeben. Sie erhielten als Rückstand bei der Destillation der Siliciumchloride einen festen Stoff, der in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff löslich war und eine gelbe Lösung ergab. Aus ihr wurde eine citronengelbe, glasige Masse der Formel Si_4Cl_7 abgeschieden. Dies Atomverhältnis 1 : 1.5

³⁾ L. Pauling u. M. L. Huggins, Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchemie 87, 205—238 [1934].

⁴⁾ Emeleus u. Anderson, Ergebnisse u. Probleme der modernen anorgan. Chemie, S. 56, Verlag J. Springer, Berlin [1940].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 148, 839 [1909].

steht in Gegensatz zu dem von uns gefundenen 1 : 2.08. Aber unser hohes Chlorid ist ja auch nicht gelb. Wegen der gelben Farbe vermuten wir in der Verbindung von B e s s o n und F o u r n i e r die Anwesenheit von Siliciummonochlorid $(\text{SiCl})_x$, das bei der Destillation höherer gesättigter Chloride durch deren thermische Zersetzung leicht entsteht⁶⁾. Der Besson und Fournier als Rückstand bei der Erhitzung dieses glasigen Produktes hinterbliebene braune bis rote, in allen Lösungsmitteln unlösliche Stoff, „ein Gemisch stark kondensierter Chloride“, deutet nach unserer Kenntnis ebenfalls auf zunächst vorhanden gewesenes Monochlorid. Seine Beimengung zu den gesättigten hohen Chloriden drückt natürlich den Chlorwert stark herunter und macht Werte, wie sie die französischen Autoren gefunden haben, verständlich.

2.) Ein Derivat der „Silico-adipinsäure“.

Bei der Darstellung der höheren Chloride entstehen stets auch leichtflüssige Anteile mit niedrigeren Siedepunkten. Die Hydrolyse eines Präparates, das bei der fraktionierten Destillation i. Vak. als mittlerer Anteil gewonnen worden war, lieferte das übliche weiße, an der Luft brennbare Hydrolysenprodukt, das wir in gleicher Weise, wie in Mitteilung VI*) für das Silico-sebacinsäure-Derivat beschrieben, auf seine Zusammensetzung untersuchten. Zunächst ermittelten wir durch Analyse (Zersetzen mit Kalilauge) die Kettenlänge zu Si_6 , da das Verhältnis Si : H wie 1 : 1.66 gefunden wurde (Tafel 3).

Analysenbeispiele.

Tafel 3. Bestimmung der Kettenlänge.

Lfd. Nr.	Einwaage	Wasserstoff (red.)	Silicium	Atomverhältnis Si : H
1.	0.1216 g	34.50 ccm = 3.08 mg	0.0515 g	1 : 1.67
2.	0.1157 g	32.53 ccm = 2.90 mg	0.0489 g	1 : 1.66

Daraufhin wurde ein thermischer Abbau durchgeführt. Beim Erhitzen bis 100° wurde wenig Wasserstoff entwickelt und das gesamte Wasser abgegeben. Zwischen 180° und 200° setzte dann die Hauptentwicklung von Wasserstoff ein. Bei einer Temperatur oberhalb 600° wurde kein Wasserstoff mehr abgegeben. Die Substanz hatte sich aber während des Erhitzens oberhalb 200°

Tafel 4. Thermischer Abbau.

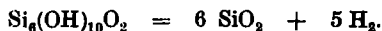
Einwaage	Wasserstoff (red.)		Silicium	Wasser	Atomverh. Si : H_R
	H_R ⁷⁾	H_A ⁷⁾			
0.1636 g	43.95 ccm = 3.92 mg	0.0	0.0665 g	0.0344 g	1 : 1.65
0.1810 g	52.30 ccm = 4.67 mg	0.0	0.0800 g	0.0249 g	1 : 1.64
0.1626 g	47.52 ccm = 4.20 mg	0.0	0.0708 g	0.0394 g	1 : 1.66

⁶⁾ R. Schwarz, Ztschr. angew. Chem. 51, 328 [1938].

⁷⁾ H_R = bei der Reaktion freiwerdender, H_A = mit Alkalilauge entwickelter Wasserstoff.

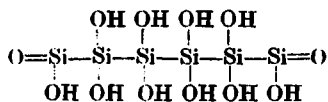
nicht verfärbt: das Endprodukt beim thermischen Abbau war reinweiß und entwickelte mit Kalilauge keinen Wasserstoff mehr. Der Gesamtwasserstoff der Substanz wird also beim thermischen Abbau als H_R abgegeben, wohingegen $H_A = 0$ wird⁷⁾. Die Analysendaten des thermischen Abbaus sind in der Tafel 4 zusammengestellt.

Auf Grund der Analysendaten des thermischen Abbaus kommen auf 1 Si 1.66 H, dementsprechend auf 6 Si-Atome 10 H-Atome oder 10 OH-Gruppen. Hieraus folgt die Formel $Si_6(OH)_{10}O_2$. Die Verbindung kann – wie leicht ersichtlich – durch Selbstzersetzung glatt in SiO_2 und H zerfallen, da ihre Sauerstoffmenge zur Selbstoxydation gerade ausreicht:



Das Endprodukt des thermischen Abbaus besteht also aus reinem Siliciumdioxid, das selbstverständlich mit Kalilauge keinen Wasserstoff (H_A) mehr entwickelt.

Für dieses 6-gliedrige Hydrolysenprodukt der Formel $Si_6(OH)_{10}O_2$ kann man folgendes Strukturbild entwerfen:



Dieses „Deka-oxy-dioxo-hexasilan“ kann analog der Benennung des 10-gliedrigen Hydrolysenproduktes auch als „Okto-oxy-silico-adipinsäure“ bezeichnet werden.

3.) Ein Chlorid der Formel $Si_5Cl_{10}H_2$.

Schließlich sei bei dieser Gelegenheit noch ein weiteres neues Chlorid mit einer 5-gliedrigen Si-Kette erwähnt. Ein leichtflüssiger Anteil, der aus einer präparativen Darstellung der höheren Chloride im Wasserstoff-Strom stammte, siedete bei der Fraktionierung i. Vak. bei 60–70°. Nach der üblichen Methode analysiert ergab das Chlorid folgende Zahlen:

0.0542 g Si: 51.98 ccm (red.) H_2 – 4.64 mg H_2 ; 136.6 mg Cl.
Atomverhältnis Si : Cl : H = 1 : 1.99 : 2.40.

Aus diesen Verhältniszahlen läßt sich für das Chlorid die Formel $Si_5Cl_{10}H_2$ (ber. 1:2.00:2.40) ableiten.