

80. Hans Kautsky und Hans Kautsky jun.: Die Anwendung von Hochspannungskurzschlußfunken zur chemischen Synthese ¹⁾

[Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg]

(Eingegangen am 10. November 1955)

Herrn Professor K. Freudenberg mit den herzlichsten Wünschen zum 70. Geburtstag

Eine für die präparative Chemie neue Methode wird angewendet: Hochspannungskurzschlußfunken, die stundenlang als Funkenspiel zwischen leitenden Teilchen unter Flüssigkeiten übergehen, bewirken Verdampfung und Dissoziation der anwesenden Stoffe zu Atomen und Radikalen. Diese vereinigen sich nach dem Funkenübergang in einem extrem steilen Temperaturgefälle zu Verbindungen, welche nur eine geringe Temperaturbeständigkeit zu haben brauchen. Vorliegende Arbeit befaßt sich speziell mit der Einwirkung von dem im Funkenspiel zwischen Siliciumteilchen verflüssigten und verdampften Silicium auf organische und anorganische Flüssigkeiten, insbesondere SiCl_4 . Die durch das Funkenspiel bewirkten Änderungen an den Siliciumteilchen und im SiCl_4 werden untersucht. In der Lösung reichern sich langkettige Siliciumchloride an. Durch eine kleine jedoch wesentliche Veränderung im Destillierkolben, welche ein Übergehen von Tröpfchen verhindert, konnte bei äußerst geringer Destillationsgeschwindigkeit bei etwa 210° i.Vak. $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ zum ersten Mal abgetrennt und analytisch gefaßt werden. Es ist das langkettigste Siliciumchlorid, welches noch destillierbar ist. Ein Hinausgehen über diese Temperatur läßt neben flüchtigeren niederen Chloriden schließlich die Verbindung $(\text{SiCl})_x$ entstehen, die bereits von R. Schwarz beschrieben ist.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Verwendung der Svedbergschen Methode²⁾, der Kolloid-Zerstäubung metallischer Stoffe durch Hochspannungsfunken in nicht leitenden Flüssigkeiten, für chemische Synthesen. Während es für Svedberg eine wesentliche Bedingung war, chemische Umsetzungen zu vermeiden, sehen wir im Gegensatz dazu in seiner Methode gerade eine Möglichkeit, chemische Umsetzungen unter extremen Bedingungen herbeizuführen. In einem Hochspannungskurzschlußfunken vermögen blitzartig zwei Reaktionsphasen aufeinander zu folgen: erst eine Erhitzung auf eine sehr hohe Temperatur, gleich darauf folgend eine Abkühlung auf Zimmertemperatur oder darunter. In der ersten Phase verdampfen oder dissoziieren die Stoffe zu Atomen oder Radikalen. In der zweiten vereinigen sich die Primärprodukte zu Verbindungen, die sonst auf anderem Wege kaum erhältlich sind. Die präparative Chemie könnte aus der Anwendung dieser Methode ganz allgemein Vorteil ziehen. In unserem Institut erprobten wir sie an der Synthese von Siliciumverbindungen.

Die Methode ähnelt in ihrem Wesen der kalt-warmen Röhre von St. Claire Deville. Die Versuchsbedingungen unterscheiden sich aber doch auch wieder

¹⁾ H. Kautsky jun., Dissertat. Marburg 1955; H. Kautsky u. H. Kautsky jun., Z. Naturforsch. 9b, 235 [1954].

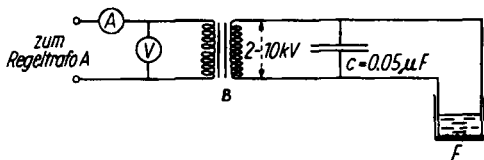
²⁾ The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. 3. Aufl. 1922. Verlag Th. Steinkopff.

grundsätzlich von dieser. So befindet sich der Reaktionsort im Gebiet eines Funkenüberganges, und von den stofflichen Komponenten liegt einer, ein leitender, in fester Phase, der andere nicht leitende flüssig oder gelöst vor. Auch sind die Temperaturbedingungen extremer.

Bei den quantitativen Untersuchungen, die Hauptgegenstand dieser Arbeit sind, wählen wir Silicium als feste Phase, als flüssige SiCl_4 . Dieses System enthält nur zwei Elemente, ist demnach denkbar einfach. Dazu bietet es die Möglichkeit unmittelbarer Vergleiche mit vorangehenden Arbeiten anderer Autoren über die Chloride des Siliciums.

1. Die Versuchsanordnung (Abbild. 1)

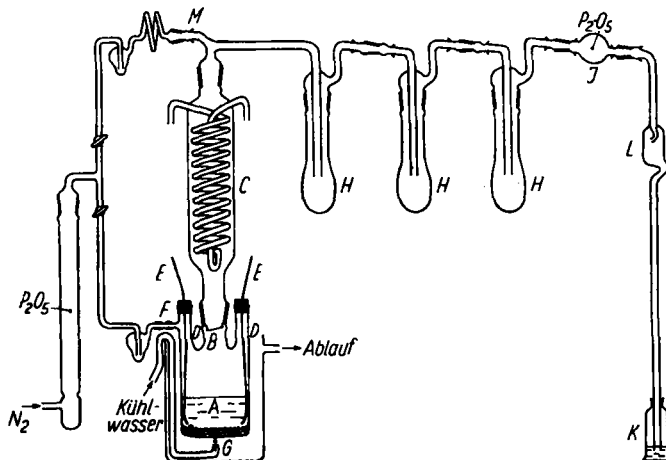
Ein Regeltransformator A (0–220 V, Leistung max. 5 kV·A) führt dem Hochspannungsöltransformator B (max. 10 kV bei 5 kV·A) primär die für den im Gefäß F durchzuführenden Versuch erforderliche Energie zu. C ist eine Kapazität in Parallelschaltung. Sie besteht aus 10 keramischen Kondensatoren (je 0.005 F), die beliebig einzeln schaltbar sind.



Abbild. 1. Schema der Apparatur zur Kolloid-Zerstäubung nach The Svedberg

Das Reaktionsgefäß Abbild. 2 (F in Abbild. 1), ein zylindrisches Glasgefäß (A, $\varnothing = 8$ cm), trägt oben 3 Ansätze. Auf dem mittleren B sitzt, durch einen Schliff verbunden, ein möglichst wirksamer Rückflußkühler C. Die beiden anderen (D) tragen Gummistopfen, durch die, wie aus

der Zeichnung ersichtlich, die Kupferelektroden E eingeführt sind. Der seitliche Ansatz F dient der Zuführung von wasserdampf- und sauerstoff-freiem Stickstoff. Er durchströmt ständig und langsam die Glasapparatur. Der Boden des Reaktionsgefäßes



Abbild. 2. Apparatur zur Kolloid-Zerstäubung metallischer Stoffe und zur Erfassung der Reaktionsprodukte

ist nicht eben, sondern ganz schwach nach außen gewölbt. Die Wölbung verhindert das Anlegen von Gasblasen aus der Kühlflüssigkeit, welches leicht ein Springen des Bodens verursacht. Leicht flüchtige Stoffe, die dem Rückfluß entgehen, sammeln sich in den tiefgeköhlten Fallen H. Die Anlage endet in einem Rohr mit Rücksteigschutz L. Es taucht in Paraffin, wo es das Austreten von Gasblasen erkennen läßt.

2. Die Durchführung eines Versuches

Die eben kurz skizzierte Versuchsanlage ermöglicht ein stunden- selbst tagelanges Funken. Für chemisch präparative Zwecke ist das ausschlaggebend. Für die Herstellung kolloider Lösungen nach Svedberg genügte eine Apparatur, die 10 Min. in Gang gehalten werden konnte.

Das Wesentliche zu erläutern, beschränken wir uns auf die genauere Beschreibung des Funkenüberganges zwischen Siliciumteilchen in SiCl_4 . Anderen Stoffen, die in großer Mannigfaltigkeit anwendbar sind, werden geeignete Versuchsbedingungen anzupassen sein.

Für die Ausbeute ist die Funkenzahl in der Zeit wesentlich. Nicht nur die elektrischen und chemischen Bedingungen, sondern auch die Beweglichkeit der leitenden Teilchen beeinflussen die Zahl der Funkenübergänge. Die Beweglichkeit ist von mehreren Bedingungen abhängig. Variabel davon sind insbesondere Größe und Form der Teilchen. Ein Durchmesser der Siliciumteilchen von 1–2 mm war günstig; größere von 3–4 mm Durchmesser sind zu unbeweglich, kleinere von 0.2–0.7 mm Durchmesser führen rasch zu einer Verschlämmung. Vieleckige Teilchen, weder stäbchen- noch blättchenförmig, ergeben die lockerste Lagerung. Die geforderten Bedingungen sind ganz einfach durch Zerkleinern von geschmolzenem Silicium und Aussieben der geeigneten Fraktion zu erreichen.

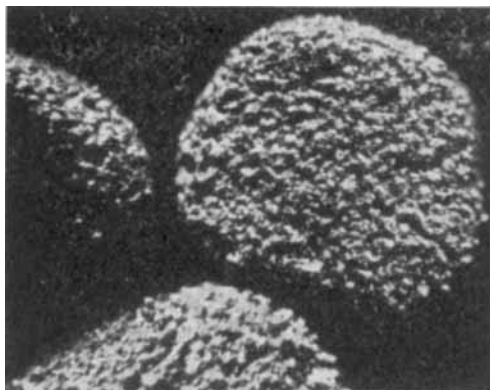
40–45 g derart zerkleinertes trockenes Silicium füllen wir in den Kolben, in einer etwa 6–8 mm hohen, gleichmäßig und eben gelagerten Schicht. 120–150 cc SiCl_4 fügen wir hinzu. So vorbereitet, kann der Funkendurchgang beginnen. Es erfordert jedoch ein sorgfältiges Ausprobieren der günstigsten Stellung der Elektroden, ehe die Funken andauernd und gleichmäßig zwischen den Teilchen übergehen. Das Ende der Elektroden soll knapp über der Siliciumschicht stehen, nicht zu nahe und nicht zu fern. Auch dürfen die Elektroden sich nicht zu sehr der Glaswand nähern. Sonst gehen starke Ströme in lichtbogenähnlichen Entladungen unter Zeichnung schöner Lichtenbergscher Figuren auf der Glasoberfläche über. Die Elektroden sind deshalb etwas nach innen gebogen.

Die großen Wärmemengen, welche das Funkenspiel zuführt, erhalten das SiCl_4 im Sieden. Der Rückflußkühler reicht jedoch zur Wiederkondensation des verdampfenden SiCl_4 aus. An die Außenwand des Gefäßes bringen wir kein Kühlwasser. Das Gefäß könnte springen und das darauf folgende Zusammentreffen von Wasser und größeren Mengen SiCl_4 recht unangenehm werden.

Mit niedriger Spannung beginnt der Versuch. Sie wird allmählich gesteigert, bis ein gleichmäßiges, nicht zu heftiges Funkenspiel einsetzt. Bei einem Primärstrom von 5–8 A und einer Sekundärspannung von rund 5 kV bleibt das Funkenspiel über 10–30 Stdn. konstant. Seine Aufrechterhaltung erfordert von Zeit zu Zeit ein Erhöhen der Spannung.

Die stofflichen Änderungen in dem System werden sehr bald sichtbar. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Zentrifugieren trennt nach Beendigung des Versuches die abdekantierte Lösung von dem feinen grauen Schlamm, der aus kleinsten Siliciumkügelchen besteht. Die in der braunorangenen bis braunroten Farbe sich ausdrückende Konzentration der Reaktionsprodukte wächst mit der Versuchsdauer, aber nicht proportional. Das mag seinen Grund in der zunehmenden Verschlämmung und vielleicht auch in der Wiederaufspaltung der Reaktionsprodukte haben.

Die mikroskopische Betrachtung der festen Bestandteile läßt Silicium in zweierlei Formen erkennen: grobe Siliciumteilchen, die durch das Funkenspiel sonderbar aufgeraut sind (Abbild. 3) und sehr kleine geschmolzene Kugeln, die den Schlamm bilden (Abbild. 4). Eine 450fache Vergrößerung zeigt eine eigenartige Oberflächenstruktur (Abbild. 5). Wie entstehen diese gewellten Kegel? An der Berührungsstelle zweier Siliciumteilchen tritt Kurzschluß ein. Schmelzen und teilweises Verdampfen des Siliciums an dieser Stelle ist die Folge, und eine weitere das beinahe explosionsartige Entstehen hoher-



Abbild. 3. Siliciumteilchen nach dem Funken-
spiel. Vergr. 21fach



Abbild. 4. Beim Kurzschluß
zwischen den Siliciumteilchen
abgeschleuderte Siliciumkugeln.
Vergr. 108fach



Abbild. 5. Oberflächenstruktur eines Siliciumteilchens nach dem Funkenspiel. Verg. 400fach

hitzten Flüssigkeitsdampfes. Unter Abschleudern kleiner Kugeln geschmolzenen Siliciums reißt er die Teilchen auseinander. Ehe sich die Oberfläche des geschmolzenen Siliciums unter dem Einfluß der Oberflächenspannung kugelig zu glätten vermag, erstarrt sie in Form der eigentümlichen, wie von Schwingungen überlagerten Kegel. Damit ist im Bild unmittelbar und anschaulich die extreme Kürze der Abkühlungsphase festgehalten. Unabhängig von der Art der Flüssigkeiten, in denen das Funkenspiel stattfand, ist dieses Bild immer das gleiche. Jedenfalls ist es so bei Verwendung von Alkohol, Aceton, Halogenkohlenwasserstoffen und Siliciumtetrachlorid.

3. Qualitative Voruntersuchungen

Synthesen auf dem Gebiet der Siliciumchemie verlangen Methoden zur Knüpfung von Si-Si, SiH und auch Si-C-Bindungen. In dieser Richtung stellten wir einige Vorversuche an.

a) Silicium und Pentan: Beim Funkenübergang zwischen Siliciumteilchen in Pentan ist mit einem Entstehen von Kohlenwasserstoffradikalen zu rechnen. Bilden sich als Folge davon nachweisbar siliciumorganische Verbindungen?

Versuchsbedingungen: 5–9 A primär, 2,5–6 kV sekundär. Versuchszeiten 3–12 Stunden. Nach dem Absetzen des feinverteilten Siliciums ist die Lösung klar und farblos. Sie riecht isonitrilähnlich; wäßrig alkalische Laugen zersetzen die geringen Mengen gelöster Siliciumverbindungen. Gefäße, die mit den Reaktionsprodukten in Berührung waren, bleiben selbst nach Reinigung derselben unbenetzbar durch Wasser.

Aus diesen Eigenschaften dürfen wir auf das Vorhandensein teilalkylierter Silane schließen. Isoliert konnten aber die Verbindungen bisher noch nicht werden.

b) Silicium und Halogenkohlenwasserstoffe: Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Äthylenchlorid und auch höher chlorierte wie CCl_4 und CHCl_3 setzen sich mit Silicium im Kurzschlußfunken um. Umsetzungsprodukte sind teilweise und vollständig chlorierte Silane. Wasserstoffhaltige Chlorsilane wie SiHCl_3 , vermutlich auch SiH_2Cl_2 , entstehen aus den chlorarmen Chlorkohlenwasserstoffen. Sie finden sich in den mit flüssiger Luft gekühlten Fallen. Nach Absieden von HCl und flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie Äthylen und Acetylen, die ebenfalls als Reaktionsprodukte auftreten, kann man sie gewinnen. In der Lösung, die nach dem Funkendurchgang zwischen den Siliciumteilchen schwarzbraun aussieht, sind höhere Chloride des Siliciums vorhanden. Sie werden später ausführlich besprochen. In CHCl_3 und CCl_4 ist Chlorentwicklung zu beobachten.

Versuche mit Silicium und SiCl_4 in Äther oder Pentan sind in ihrem Ergebnis ähnlich wie die vorhergehenden. Sowohl Verbindungen wie SiHCl_3 als auch höher molekulare Siliciumchloride finden sich unter den Umsetzungsprodukten.

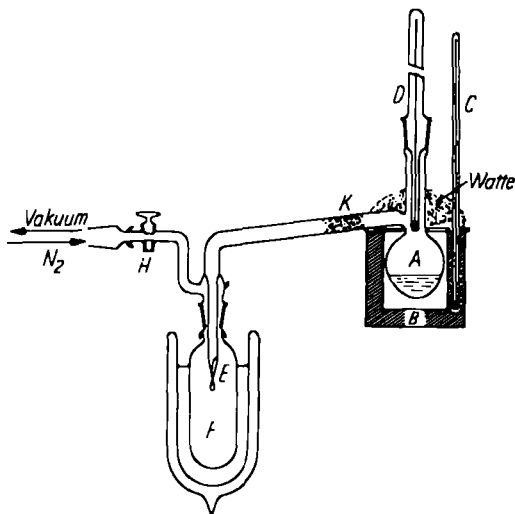
4. Die Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid

Bei der Wechselwirkung von Silicium mit SiCl_4 im Funkenspiel erhielten wir unter definierten Versuchsbedingungen, wie sie unter 1. und 2. beschrieben sind, eine dunkelbraune Lösung der Reaktionsprodukte. Wir füllten diese im Stickstoffstrom in ein starkwandiges, oben verengtes Zentrifugenglas, das mit einem Kork verschlossen wurde; es abschmelzen zu können, wäre besser gewesen, aber zur Zeit der Versuche konnten wir ein derartiges Gefäß nicht beschaffen. Durch Zentrifugieren ließ sich eine klare braune Lösung von dem feinverteilten Silicium abtrennen. Aus dieser Lösung dampfte das Lösungsmittel SiCl_4 zum größten Teile im siedenden Wasserbade ab. Zurück blieb eine sehr viscose, klare, dunkelbraunrote Flüssigkeit. Sie löste sich in organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Pentan. Wäßrig alkalische Lösungen zersetzten sie, wobei Wasserstoff und Kieselsäure entstand. Ihre Viscosität war sehr temperaturabhängig. Höher erhitzt wurde sie dünnflüssig und entwickelte Nebel, die, sobald Luft dazugelangte, mit Feuererscheinung verpufften. An heißen Oberflächen schied sich ein Siliciumspiegel ab. Die Zersetzung griff auch auf den Dampf über, so daß er braun gefärbt erschien. Die viscose Flüssigkeit

sigkeit hydrolysierte sehr rasch. Sie blähte sich an feuchter Luft auf und stieß chlorwasserstoffhaltige Nebel aus. Das feste Hydrolysenprodukt verbrannte, angezündet, unter Zischen.

Die Reaktionsprodukte aus Silicium und SiCl_4 sind Siliciumchlorverbindungen, in denen Siliciumatome in größerer Anzahl untereinander verknüpft sind. Das darf man aus dem Verhalten dieser Stoffe schließen. Das mittlere Molekulargewicht, kryoskopisch bestimmt, beträgt 1200. Der Wert kann nicht sehr genau sein, denn trotz aller erdenklichen Vorsichtsmaßnahmen war eine erkennbare Trübung des als Lösungsmittel verwendeten Benzols nicht ganz zu vermeiden.

Zur Ermittlung einzelner Bestandteile wurden ungefähr 20 cem des Rohgemisches, die Hälfte des aus 8 Versuchen Gesammelten, mit besonderer Sorgfalt destilliert. Erwärmt, um es dünnflüssig zu halten, gelangte es durch Überfüllen im Stickstoffstrom aus dem Vorratsgefäß in den Destillierkolben A der Apparatur (Abbild. 6). Alle Schliffe dieser



Abbild. 6. Apparatur zur fraktionierten Destillation der Umsetzungsprodukte von Silicium mit Siliciumtetrachlorid

Apparatur blieben ungefettet, nur ein dünner Piceinring am Schlifftrand verhinderte bei geschlossenem Schliff das Eindringen von Luft oder Feuchtigkeit und schützte ihn dadurch vor dem Festbacken. Eine Asbestplatte deckte den Heizraum des Aluminiumblocks B ab. Auf dieser Platte lag Watte um den Kolbenhals als Wärmeisolierung. Die Vorlage F war mit Trockeneis-Aceton gekühlt. In sie mündete das an seinem Ende zweckmäßig zu einer Spitze E ausgezogene Ablaufrohr.

Die Destillation begann mit der Abtrennung der niedrig siedenden Anteile wie SiCl_4 und Si_2Cl_6 bei Normaldruck. Beim Übergehen zu niedrigen Drucken war ein plötzliches Schäumen schwer zu vermeiden; nur durch sofortiges, mehrmaliges Zuströmenlassen von etwas Stickstoff gelang dieser Übergang. Das mit unserer Ölpumpe erreichbare Vakuum lag unter 0.1 Torr. Von da ab bildeten sich immer nur wenige Dampfblasen, und gleichzeitig ging langsam Flüssigkeit in das Auffanggefäß über. Aufmerksame Beobachtung zeigte jedoch, daß die Blasen unter Bildung feinsten Tröpfchen zerplatzten. Diese Tröpfchen gelangten an das Abflußrohr und flossen in die Vorlage ab. Dieser Vorgang kann sehr leicht

übersehen werden, so daß man durchaus den Eindruck einer normalen Destillation hat. Die Flüssigkeit in der Vorlage ist aber begreiflicherweise ähnlich der noch im Destillationskolben befindlichen zusammengesetzt.

Diese Pseudodestillation ließ sich durch einen ganz primitiven Kunstgriff vermeiden: Das an den Destillationskolben seitlich angesetzte Rohr wurde, wie es Abbild. 6 zeigt, an der Ansatzstelle nur etwa 0.5–1 cm aufwärts gebogen und etwas verengt. Dies war für die Ergebnisse der Arbeit entscheidend.

Wir destillierten ungemein langsam. Sobald sich in der Vorlage einige Zehntel Gramm gesammelt hatten, wurden sie analysiert. Insgesamt währte die Destillation ungefähr 260 Stdn.; 25 Fraktionen sind abgetrennt und analysiert worden. Tafel 1 gibt einen Überblick über den Verlauf der Destillation. In Spalte 6 bedeutet „H₂ entw. ccm/red.“ den mit Laugen aus der Analysenprobe entwickelten Wasserstoff. Aus ihm errechnet sich das in Spalte 8 angegebene Atomverhältnis Si : H, welches eine Aussage über die Oxydationsstufe macht.

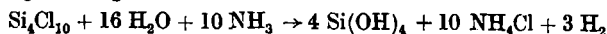
Tafel 1. Übersicht über die Produkte der Umsetzung von Si mit SiCl₄.
1. Destillation

Frakt. Nr.	Destillat g	Temp. des Al-Blocks in °C	Druck in Torr	Dest.-Dauer in Stdn.	gefunden			Si + Cl %	Atom- verhältnis	Substanz gemäß Atomverh.	% Si exp.	% Si theoret.
					Si g	Cl g	H ₂ entw. ccm/red.	d. Einw.	Si : H : Cl			
2	0.7984	170	normal	1	0.1356	0.8454	12.4	98.07	1 : 0.23 : 3.77		17.03	
3	0.7647	190	normal	3	0.1389	0.8258	21.4	98.0	1 : 0.38 : 3.56		18.16	
5	0.8193	140	40	—	0.1554	0.6666	34.6	100.33	1 : 0.56 : 3.39		18.97	
6	0.7562	180—195	1	1	0.1858	0.5562	107.2	98.12	1 : 1.44 : 2.37	Si ₄ Cl ₁₀	24.57	24.04
7	0.7607	195	0.1	10	0.1874	0.5620	118.1	98.52	1 : 1.58 : 2.37	Si ₄ Cl ₁₂	24.64	24.80
8	0.3314	195—200	0.1	7	Molgew. 562.8 theoret.			565.82		Si ₅ Cl ₁₃		
9	0.8094	195—200	0.1	15								
10	0.7573	195—200	0.1	20	0.1899	0.5596	122.7	98.97	1 : 1.69 : 2.33	Si ₄ Cl ₁₄	25.08	25.33
11	0.9313	200—205	0.1	7	0.2360	0.6857	157.9	98.97	1 : 1.67 : 2.29	Si ₄ Cl ₁₄	25.34	25.33
12	1.2008	200—205	0.1	9	0.3053	0.8899	198.9	99.53	1 : 1.63 : 2.31	Si ₄ Cl ₁₄	25.42	25.33
13	0.6	200—205	0.1									
14	0.7922	210	0.1	6	0.1993	0.5815	129.7	98.56	1 : 1.63 : 2.31	Si ₄ Cl ₁₄	25.16	25.33
15	0.7100	210	0.1	6	0.1782	0.5247	113.3	99.0	1 : 1.59 : 2.33	Si ₄ Cl ₁₄	25.10	25.33
16	0.4291	210	0.1	6	0.1065	0.3191	70.8	99.2	1 : 1.66 : 2.37	Si ₄ Cl ₁₄	24.84	25.33
17	0.4477	210—215	0.1	15	0.1116	0.3279	71.3	98.15	1 : 1.60 : 2.32	Si ₄ —Si ₄	24.91	24.80—25.33
18	0.8143	210—215	0.1	—	0.1965	0.6151	118.3	99.67	1 : 1.50 : 2.47	Si ₄ Cl ₁₀	24.13	24.04
19	0.2834	210—215	0.1	25	0.0707	0.2092	42.67	98.77	1 : 1.51 : 2.34	Si ₄ —Si ₄	24.95	24.04—25.33
20	0.4105	215	0.1	20	0.0993	0.3085	57.7	99.34	1 : 1.45 : 2.46	Si ₄ Cl ₁₀	24.19	24.04
21	0.3097	215	0.1	25	0.0769	0.2286	48.8	98.64	1 : 1.58 : 2.35	Si ₄ Cl ₁₂	24.83	24.80
22	0.2888	215	0.1	20	0.0699	0.2127	44.0	97.85	1 : 1.57 : 2.41	Si ₄ Cl ₁₂	24.20	24.80
23	0.3915	235	0.1	20	0.0663	0.3343	16.8	102.32	1 : 0.63 : 3.99	Si—Si ₄	18.93	18.52—20.87
24	0.5489	265	0.1	10	0.1142	0.4237	47.0	98.00	1 : 1.03 : 2.94	Si ₄ Cl ₄	20.81	20.87
25	0.4818	270	0.1	6	0.1718	0.2570	159.7	89.00	1 : 2.32 : 1.18		35.66	(SiCl) _x
25a	0.5515				0.1969	0.2928	182.5	88.79	1 : 2.32 : 1.18		35.70	44.17

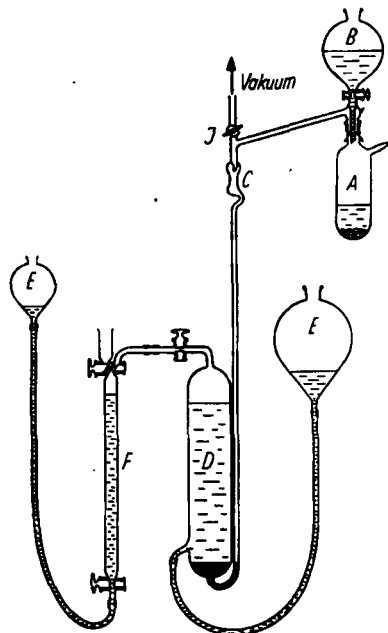
Zum Beispiel ist in Versuch 11 dieses Verhältnis 1 : 1.67. Näher erläutert heißt das, auf 6 Si kommen 10.02 H. Si₄Cl₁₄ enthält 5 Si—Si-Bindungen, von denen jede 2 H entwickelt, so daß insgesamt 10 H in Freiheit gesetzt werden.

Die analytische Bestimmung des Siliciums und Chlors geschah wie üblich gleichzeitig mit der Bestimmung des durch Laugen entwickelten Wasserstoffs (Abbild. 7). Ihre Durchführung bedarf eines wägbaren Zersetzungskölbchens A, welches die Substanz enthält. Bei uns war dieses Kölbchen die Vorlage in welche wir die Substanz hineindestillierten. Der dem Kölbchen aufgesteckte Tropftrichter B enthält konz. Ammoniak. Um die Substanz zu zersetzen, läßt man den Ammoniak zu der mit flüssiger Luft gekühlten Probe tropfen und einfrieren. Nachher entfernt man die Kühlung immer gerade nur so weit, daß die

Zersetzung nicht mit zu großer Geschwindigkeit verläuft. Als Beispiel einer Zersetzungs-
gleichung sei folgende angeführt:



Vor Beginn der Zersetzung ist das Kölbchen durch Hahn J, evakuiert worden. Ein
Rohr von mehr als Barometerhöhe verbindet das Zersetzungskölbchen mit einem durch
Quecksilber abgeschlossenen Gasauffanggefäß D, aus dem das über verd. Schwefelsäure



Abbild. 7. Apparat zur analytischen Bestimmung von Si, dem mit Laugen
entwickelten Wasserstoff und Cl in Chlorsilanen

aufgefangene Gas in eine Gasburette F übergetrieben und abgemessen wird. Um den ge-
samten entwickelten Wasserstoff aufzufangen, sieden wir einen Teil des im Zersetzungs-
kölbchen A befindlichen wässrigen Ammoniaks mit in das Auffanggefäß D über. Das Sili-
cium wird aus dem im Kölbchen zurückbleibenden $\text{Si}(\text{OH})_4$ nach dem Glühen, Wägen und
Abrauchen mit Flußsäure als SiO_2 bestimmt, der Chlorgehalt titriert.

Vielleicht sind noch ein paar Erläuterungen zu einzelnen Fraktionen der Tafel 1 an-
gebracht: Die niedrigmolekularen Fraktionen sind dünnflüssig, die höher molekularen
ölig. Vor dem Übergehen der Frakt. 6 setzen sich bei 195° Heiztemperatur sehr geringe
Mengen farbloser Kristalle im Ablaufrohr an der mit K bezeichneten Stelle (Abbild. 6)
an, die durch die nachfolgenden flüssigen Chloride nicht mehr weggelöst werden. Bei
dem Versuch sie zu sublimieren, zersetzten sie sich.

In dem Maße wie die Chloride abdestillieren, verdickt sich die Substanz im Destilla-
tionskolben.

Frakt. 8 wurde in einer kleinen kugligen Ampulle zur Molekulargewichtsbestimmung
aufgefangen. Das Mol.-Gew. 562.8 kommt dem Wert 565.82 des Mol.-Gew. von $\text{Si}_2\text{Cl}_{12}$ sehr
nahe. Die von $200-210^\circ$ übergegangenen Fraktionen 10–16 haben alle die gleiche Zu-
sammensetzung $\text{Si}_4\text{Cl}_{14}$. Sie bestehen somit aus einer einheitlichen Verbindung.

Sobald, von Frakt. 17 ab, die Temperatur 210° übersteigt, beginnt das Destillationsgut
zu schäumen. Die darin vorhandenen höheren Chloride disproportionieren zu niederen,
die in die Vorlage übergehen, und zu höheren, die im Kolben verbleiben. Der Kolbeninhalt

wird allmählich fest und löst sich in der Kälte von der Wand. Der Endzustand, dem der im Kolben vorhandene Stoff zustrebt, ist die Verbindung $(\text{SiCl})_n$. Als spröder, braungelber Schaum bleibt sie zurück. Sie ist unlöslich in SiCl_4 . Das Verhältnis Si zu Cl unseres Präparates der Tafel ist 1 : 1.18 gegenüber dem theoretischen Wert von 1 : 1. Die Siliciumwerte dürften durch einen geringen Sauerstoffgehalt, der sich beim anfänglichen Zentrifugieren eingeschlichen hat, beeinflusst sein. In einem anderen Fall ließ ein, aus dem Funkenspiel hervorgegangenes Chloridgemisch nach seiner Disproportionierung bis zu einer Temperatur von 350° ein $(\text{SiCl})_n$ zurück, in welchem das Verhältnis von Si : Cl : H einmal 1 : 0.93 : 2.89, das andere Mal 1 : 0.91 : 2.93 betrug, nahe übereinstimmend mit dem theoretischen 1 : 1 : 3. In diesen Beispielen ist auch die Differenz der gefundenen Siliciumwerte (43.04% und 43.53%) gering gegenüber dem theoretischen (44.17%). Der Sauerstoffgehalt dieser Chloride scheint recht unbedeutend zu sein. Ganz vermeiden wird er sich erst lassen, wenn das Zentrifugieren unter vollkommenem Luftausschluß geschieht.

Tafel 2 faßt die Ergebnisse einer weiteren Destillation zusammen. Sie wurde mit der gleichen Menge wie die erst besprochene, durchgeführt. Die Fragestellung dabei war aber eine andere. Jegliche Zersetzung der Chloride sollte vermieden werden. Eine Steigerung der Temperatur über 210° mußte demnach unterbleiben. Nach den bereits gemachten Erfahrungen konnte diese Destillation nur ein Abtrennen der flüchtigeren Chloride, inbegriff-

Tafel 2. Übersicht über die Produkte der Umsetzung von Si mit SiCl_4
2. Destillation

Frakt.-Nr.	Destillat in g	Temp. des Al-Blocks in $^\circ\text{C}$	Druck in Torr	gefunden			Si + Cl %	Atom- verhältnis Si : H : Cl	Substanz gemäß Atomverh.	% Si exp.	% Si theoret.
				Si g	Cl g	H_2 entw. ccm/red.	% d. Einw.				
1	1.6553	160	749	0.3466	1.3048	130.6	99.76	1 : 0.94 : 2.98	Si_2Cl_6	20.94	20.87
2	0.7632	160	749	0.1669	0.5995	78.0	100.42	1 : 1.17 : 2.84	Si_2-Si_2	21.87	20.87—22.88
3	0.3051	160	750	0.0637	0.2230	34.6	93.97	1 : 1.36 : 2.77	Si_2Cl_6	20.89	22.88
4	0.5671	195	750	0.1235	0.4237	69.4	96.49	1 : 1.40 : 2.71	Si_2Cl_6	21.78	22.88
5	0.5306	160	200	0.1202	0.3900	68.4	96.15	1 : 1.42 : 2.57	Si_2-Si_2	22.65	22.88—24.04
6	1.4888	165	0.1	0.3670	1.1027	216.3	98.73	1 : 1.47 : 2.93	Si_2-Si_2	24.66	24.04—24.90
7	0.4763	170	0.1	0.1196	0.3510	75.7	98.80	1 : 1.58 : 2.32	Si_2-Si_2	25.11	24.80—25.33
8	0.4508	200	0.1	0.1149	0.3279	74.8	98.23	1 : 1.63 : 2.26	$\text{Si}_2\text{Cl}_{14}$	25.49	25.33
Rest-	0.2568	—	—	0.0735	0.1740	58.8	96.38	1 : 1.83 : 1.87		28.62	28.35
sub-	0.9189	—	—	0.2326	0.5549	171.1	94.65	1 : 1.84 : 1.89	$(\text{SiCl}_2)_x$	28.40	28.35
stanz	0.5709	—	—	0.1626	0.3850	119.9	95.92	1 : 1.84 : 1.87		28.48	28.35

fen $\text{Si}_2\text{Cl}_{14}$, bewirken. Die destillierbaren Chloride, etwa 6 ccm, sammelten wir in einem zweiten, dem ersten gleichenden Destillationskölbchen, um sie dann erst portionenweise in eine weitere Vorlage zu fraktionieren. Wieder kamen fortlaufend kleine Proben überdestillierter Chloride zur Analyse. Die Destillationstemperaturen waren durchwegs niedriger als im Falle des Herausdestillierens der Chloride aus dem zähen Rohprodukt. Die einzelnen Spalten der Tafel 2 haben die gleiche Bedeutung wie diejenigen der Tafel 1. Die letzten 3 Analysen beziehen sich auf die im Kolben zurückbleibende Substanz. Sie ist nicht vollständig von dem flüchtigeren Chlorid $\text{Si}_2\text{Cl}_{14}$ befreit. In ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung nähert sie sich der Formel $(\text{SiCl}_2)_n$.

5. Die aus den Destillationen sich ergebenden Schlüsse

Aus Silicium und Siliciumtetrachlorid bilden sich im Funkenspiel höhere Siliciumchloride. Aus dem zähen Gemisch dieser Chloride sind durch Destillation niedrigere Glieder der Formel $\text{Si}_x\text{Cl}_{2x+2}$ abtrennbar. Die Kettenlänge dieser destillierbaren Chloride ist durch ihre thermische Beständigkeit begrenzt. $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ ist gerade noch bei äußerst vorsichtigem Destillieren (unter 0.1

Torr) bei einer Heiztemperatur von 200–210° zu erhalten. Seine Zusammensetzung haben wir über mehrere aufeinanderfolgende Fraktionen analytisch übereinstimmend gefunden. Damit ist erstmalig diese Verbindung eindeutig sichergestellt, als einheitliche farblose ölige Substanz der Zusammensetzung $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$. Höhere Chloride sind nicht mehr destillierbar.

Steigerung der Temperatur über 210° bewirkt eine Disproportionierung. Einerseits entstehen durch Abbau niedere Chloride, die überdestillieren, damit gekoppelt bauen sich andererseits durch steigende Verkettung hochmolekulare Chloride auf. Sie kommen endlich an die Zusammensetzung und Eigenschaften des von R. Schwarz und U. Gregor⁶⁾ entdeckten gelben Poly-Siliciummonochlorides $(\text{SiCl})_n$ heran.

6. Ältere Arbeiten

Wir schreiten mit diesen Untersuchungen höherer Siliciumchloride fort auf einem Wege, den erstmalig 1878 Troost und Hautefeuille³⁾ beschritten haben. Sie wendeten das Prinzip der kalt-warmen Röhre von St. Claire Deville auf die Reaktion von SiCl_4 mit geschmolzenem Silicium an. Aus Siedepunkt, Schmelzpunkt und Dampfdichte schlossen sie, allerdings ohne Analysenangaben, auf die Verbindung Si_2Cl_6 unter den sonst nicht näher untersuchten Umsetzungsprodukten.

Einen Fortschritt demgegenüber erzielten A. Besson und L. Fournier⁴⁾ Aus einem Gemisch von SiCl_4 und H_2 erhielten sie durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen Siliciumchloride. Durch Destillation konnten diese in einzelne Fraktionen zerlegt werden. Trotzdem sind Analysenwerte nicht angegeben, und es ist deshalb schwer, die Angaben nachzuprüfen. Höhere Chloride bis $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ sollen bei diesen Versuchen isoliert worden sein. $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ soll, unter gleichen Bedingungen wie die anderen Chloride, aus SiHCl_3 und H_2 entstehen. Beschrieben wird es als weiße feste Substanz, die gegen 200° bei 15 Torr unter teilweiser Zersetzung sublimiert. Ob es sich hier um den gleichen Stoff handelt, den wir bei unserer Destillation in Form weißer Kristalle (siehe Seite 578) beobachteten, wissen wir nicht. Von den beiden französischen Forschern stammt bereits der Nachweis höherer zähflüssiger und fester Siliciumchloride. Sie fanden sie als gelbroten Destillationsrückstand der ungefähren Zusammensetzung Si_2Cl_3 . Den durch weiteres Erhitzen entstehenden braunen bis roten Stoff analysierten sie nicht, aber nach den heutigen Erkenntnissen ahnt man bereits darin das $(\text{SiCl})_n$.

Auf einem vollkommen anderen Wege gelangte G. Martin⁵⁾ zu den Gemischen der Chloride. Sein Gedanke war, das Gitter des Eisensilicids FeSi_2 mit Chlor abzubauen unter möglichster Erhaltung von Si–Si-Bindungen. Seinen Angaben nach konnte er die einzelnen Chloride von Si_2Cl_6 bis $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ voneinander trennen. Analytisch gelang es ihm jedoch nur, die Formeln für Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 festzulegen. Sein $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ ist wie dasjenige von Besson und

³⁾ Ann. Chim. Physique 7, 452 [1876].

⁴⁾ C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 148, 839 [1909]; 149, 34 [1909].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] Transact. 105, 2836 [1914].

Fournier eine feste weiße Substanz. Neben diesen Halogenverbindungen blieben ihm wie den anderen Forschern als Destillationsrückstand teerartige höhere Chloride.

Einen erheblichen Fortschritt in Richtung zunehmender Ausbeute an langkettigen, zähflüssigen Chloriden ergaben die Untersuchungen von R. Schwarz und Mitarbeitern⁶⁾, der in der von Stähler verbesserten kaltschwarzen Röhre SiCl_4 an einem glühenden Silitstab in Argonatmosphäre zersetzte. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte ging nach geringem Vorlauf ein zähflüssiges Chlorid der Zusammensetzung $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ bei $215-220^\circ$ i. Vak. über. In unseren Versuchen lag die Grenze der destillierbaren Chloride des Siliciums beim $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$, welches, wenn äußerste Vorsicht angewendet wird, gerade noch bis 210° übergeht. Darüber hinaus erfolgt Zersetzung. Das Übergehen höherer Chloride, die ohne Zweifel im Rohprodukt vorhanden sind, können wir, nach unseren Erfahrungen, nur als ein Sammeln übergesprühter Tröpfchen deuten. Bei Schwarz war dieser Vorgang durch Anwendung einer Siedekapillare sicher ganz besonders begünstigt. Bei der thermischen Disproportionierung der höheren Chloride fanden Schwarz und Gregor⁶⁾ die stabile Verbindung $(\text{SiCl})_n$ in der Siliciumatome zu einem Si-Sechsringnetz verknüpft sein dürften.

Nach den an dem System $\text{Si} + \text{SiCl}_4$ gewonnenen Ergebnissen ist die Methode der Hochspannungskurzschlußfunken unter Flüssigkeiten als brauchbare präparative Methode zu werten. Ihre Anwendung auf weitere Gebiete der Chemie wird sicher eine lohnende Aufgabe sein.

Unsere Arbeit hat eine sehr wertvolle und großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft erfahren, ebenso durch die Firma Rosenthal Isolatorengesellschaft m. b. H., Selb, welche uns die erforderliche Kondensatorbatterie kostenlos überließ. Wir danken beiden sehr herzlich.

⁶⁾ R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 241 [1937]; R. Schwarz u. R. Thiel, ebenda **235**, 247 [1938]; R. Schwarz, Angew. Chem. **51**, 328 [1938]; R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 395 [1939].
