

Zur Molekülstruktur des Hexachlorodisilans

JOACHIM HAASE

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm,
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung

(Z. Naturforsch. **28 a**, 542—543 [1973]; eingegangen am 21. Februar 1973)

The Molecular Structure of Hexachlorodisilane

Since there are discrepancies in the value of the Si—Si-bond length in Hexachlorodisilane the structure has been reingested with gas electron diffraction. The resulting structure parameters are listed and compared with the earlier results.

Die Strukturbestimmung des Si_2Cl_6 mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen ist in den zurückliegenden Jahren schon einige Male durchgeführt worden^{1—4}. Dabei zeigte es sich, daß für den Si—Si-Abstand sehr unterschiedliche Werte gefunden wurden (Tab. 1) und daß die Unsicherheit, mit der dieser Abstand bestimmt wurde, groß ist. Um die erhaltenen Strukturdaten nun zu weiteren Untersuchungen (z. B. Bestimmung der Kraftkonstanten dieser Verbindung aus Schwingungsspektren⁵) zu verwenden, sollte man über genauere Werte verfügen, insbesondere sollte über die Länge der Si—Si-Bindung entschieden werden.

Tab. 1. Zusammenstellung der bekannten Daten für Hexachlorodisilan.

Si—Cl	Si—Si	CiSiCl	
$2.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$2.32 \pm 0.06 \text{ \AA}$	109.5° ang.	BROCKWAY ¹
$2.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$	$2.34 \pm 0.06 \text{ \AA}$	$109.5 \pm 1^\circ$	IWASAKI ²
$2.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$2.24 \pm 0.06 \text{ \AA}$	$109.5 \pm 1^\circ$	SWICK ³
$2.014 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$2.294 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$109.6 \pm 1^\circ$	MORINO ⁴

Zu diesem Zweck wurde die Struktur des Hexachlorodisilans unter Verwendung der Elektronenbeugungsmethode neu bestimmt. Die Aufnahmen der Winkelverteilung der am Gas gestreuten Elektronen wurden mit dem Elektronendiffraktographen KD-G2⁶ gemacht.

Das Umfüllen der hydrolyseempfindlichen Probe erfolgte in trockener Stickstoffatmosphäre. Die Probe war mehrfach destilliert und hatte einen Siedepunkt von 147°C bei 760 Torr, sowie eine Dichte von $1,58 \text{ g/cm}^3$, siehe⁷. Bei dem Experiment wurden folgende Bedingungen eingehalten:

Beschleunigungsspannung: $U_B = 60 \text{ kV}$,

Temperatur der Probe: $T_P \approx 70^\circ\text{C}$.

Druck in der Beugungskammer bei geschlossener Gasdüse: $p_0 \approx 10^{-6} \text{ Torr}$,

Druck in der Beugungskammer während der Aufnahmen: $p_e \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$.

Es wurden zwei verschiedene Kameralängen (500 und 250 mm) zur Registrierung der Intensitätswerte verwendet. Für die Wellenlänge der Elektronen ergaben sich aus Eichbeugungen an ZnO folgende Werte:

$$\lambda_{500} = 0,049078 \pm 0,000041 \text{ \AA},$$

$$\lambda_{250} = 0,048909 \pm 0,000018 \text{ \AA}.$$

Folgende Winkelbereiche wurden bei den verwendeten Kameralängen erfaßt:

$$D_{500}: 1,4 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 17,0 \text{ \AA}^{-1},$$

$$D_{250}: 6,0 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 34,0 \text{ \AA}^{-1}.$$

$$\text{mit } s = 4 \pi / \lambda \sin \theta / 2.$$

Aus den photometrisch ermittelten Lichtdurchlässigkeitswerten der photographischen Platten wurde die reduzierte molekulare Intensitätsfunktion bestimmt^{8, 9}. Abb. 1 zeigt unter a diese Funktion und unter b die

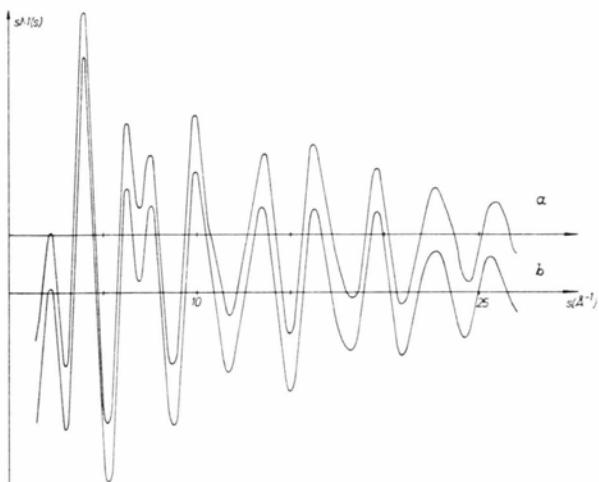


Abb. 1. Intensitätsfunktion für Hexachlorodisilan. a) Experimentell, b) theoretisch mit den Werten der Tab. 2 berechnet.

für das endgültig erhaltene Modell gültige theoretische Intensitätsfunktion. Die drei geometrischen Parameter (zwei Bindungsängen und der Winkel SiSiCl) und die sechs Schwingungsamplituden wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF-Analyse) mittels der z. B. bei HAASE⁹ wiedergegebenen Gleichung für die theoretische Intensitätsfunktion an die experimentellen Daten angepaßt. Dabei ergaben sich die in Tab. 2 zusammengestellten Werte für die Parameter des Hexachlorodisilans. Die angegebenen Fehlergrenzen sind gleich dem dreifachen Wert der in der MkF-Analyse für diese Parameter erhaltenen Standardabweichungen.

Tab. 2. Ergebnisse der Neubestimmung des Hexachlorodisilans. Die mit Fehlergrenzen versehenen Werte sind die Ergebnisse der MkF-Analyse.

	$r_{ij} \text{ \AA}$	$l_{ij} \text{ \AA}$
Si—Si	2.324 ± 0.03	0.066 ± 0.012
Si—Cl	2.009 ± 0.004	0.063 ± 0.001
Si...Cl	3.54	0.109 ± 0.004
Cl...Cl	3.29	0.103 ± 0.003
Cl...Cl	4.11	0.295 ± 0.020
Cl...Cl	5.26	0.144 ± 0.020
$\text{ClSiCl} = 109.7 \pm 0.6^\circ$		

Bei der Berechnung der Strukturparameter wurde angenommen, daß die beiden SiCl_3 -Gruppen gestaffelt gegenüberstehen. Eine Proberechnung, bei der

diese Gruppen in der sich deckenden Anordnung stehen, zeigt anhand der ermittelten Radialverteilungsfunktion im Vergleich mit dem Experiment, daß dieser Konfiguration nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit zukommt.

Vergleicht man die neu bestimmten Strukturwerte des Hexachlorodisilans mit den bereits bekannten Werten (Tab. 1), so findet man, daß der Si—Si-Abstand im Mittel bei $2,31 \pm 0,03$ Å liegt, wenn man den Wert von MORINO⁴ zur Mittelbildung mit heranzieht. Der von SWICK³ angegebene Wert liegt außerhalb der angegebenen Fehler. Die Ergebnisse von BROCKWAY¹ und IWASAKI² wurden nicht zur Mittelbildung herangezo-

¹ L. O. BROCKWAY u. J. Y. BEACH, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1836 [1938].

² M. IWASAKI et al., J. Chem. Soc. Jap. **69**, 104 [1948].

³ D. A. SWICK u. I. L. KARLE, J. Chem. Phys. **23**, 1499 [1955].

⁴ Y. MORINO u. E. HIROTA, J. Chem. Phys. **28**, 185 [1958].

⁵ F. HÖFLER, W. SAWODNY u. E. HENGGE, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 [1970].

gen. Für die beiden anderen Strukturparameter liegen die Werte in allen Fällen gut beisammen, was auch verständlich ist, da der Si—Si-Abstand mit dem geringsten Gewicht in die Intensitätsfunktion eingeht. Alle anderen Abstände, und damit auch der Winkel SiSiCl, haben einen wesentlich höheren Anteil an der Intensitätsfunktion und sind damit eindeutiger und genauer bestimbar.

Ich danke Herrn Dr. F. HÖFLER, Graz, für die Überlassung der Probe. Herrn Prof. Dr. W. ZEIL danke ich für die Bereitstellung der Elektronenbeugungsanlage zur Durchführung der experimentellen Arbeiten.

⁶ W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

⁷ F. HÖFLER, private Mitteilung.

⁸ H. OBERHAMMER, Z. Naturforsch. **225 a**, 1497 [1970].

⁹ J. HAASE u. A. KREBS, Z. Naturforsch. **26 a**, 1190 [1971].

Die Bestimmung der Ionenbeweglichkeit des K^+ und J^- in DMSO bei 25 °C aus kombinierten Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen nach der Methode der Grenzflächenwanderung

L. STRAUSS und G. MARX

Institut für Anorganische Chemie, Abteilung Radiochemie, der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28 a**, 543 [1973]; eingegangen am 4. Februar 1973)

Präzisionsmessungen von Überführungszahlen sind bisher im dipolaren, aprotonischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO), das über einen weiten Bereich des flüssigen Aggregatzustandes, hohe Elektronendonatorfähigkeit und Polarität verfügt, nicht durchgeführt worden. Allein DELLA MONICA¹ hat mit dem relativ ungenauen Hittorf-Verfahren die Überführungszahl des ClO_4^- im System $\text{AgClO}_4/\text{DMSO}$ im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,02 n bestimmt und durch Extrapolation der bei diesen höheren Konzentrationen ermittelten t-Werte unter Berücksichtigung von Leitfähigkeitsdaten die Einzelionenleitfähigkeit des ClO_4^- ermittelt. Die übrigen in der Literatur^{2,3} angeführten Werte für die Beweglichkeit verschiedener Ionenarten basieren nur auf der Auswertung von Leitfähigkeitsdaten nach der Methode von FOWLER und KRAUS⁴, wobei als Bezugselektrolyte $[\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{N}] [\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4]$ und $[(\text{i-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}] [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ bzw. $[(\text{i-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}] [\text{B}(\text{i-C}_5\text{H}_{11})_4]$ dienten.

Deshalb wurde die Überführungszahl des J^- -Ions im System KJ/DMSO im Konzentrationsbereich von 10^{-2} n bis $2 \cdot 10^{-3}$ n bei 25 °C nach der Methode der wandern-

den Grenzflächen unter Verwendung optischer Verfahren zur Grenzschichtlokalisation gemessen. Als Indikator diente Kaliumpikrat. Die ermittelten Überführungszahlwerte, deren Reproduzierbarkeit 0,05% und deren Genauigkeit 0,08% beträgt, gehorchen streng der Longsworth- bzw. der modifizierten Longsworth-Funktion⁵, so daß sich die Überführungszahl des J^- bei $c=0$ zu 0,6233 und diejenige des K^+ zu 0,3767 ergibt. Die zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten notwendigen Leitfähigkeitsdaten des KJ in DMSO wurden im Konzentrationsbereich von 10^{-3} n bis $5 \cdot 10^{-5}$ n gemessen. Ihre Auswertung nach Sheldosky und Fuoss-Onsager, wobei für die DK des Lösungsmittels der Wert 46,6 und für seine Viskosität 1,992 cP eingesetzt wurden, zeigt das Vorliegen eines starken Elektrolyten mit der Grenzleitfähigkeit $A_0 = (38,10 \pm 0,03) \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \Omega^{-1}$. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem von Sears ermittelten überein. Die Einzelionenleitfähigkeit des K^+/J^- ergibt sich folglich zu

$$(\lambda_0^{J^-})_{\text{DMSO}}^{25^\circ\text{C}} = (23,75 \pm 0,03) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1},$$

$$(\lambda_0^{K^+})_{\text{DMSO}}^{25^\circ\text{C}} = (14,35 \pm 0,02) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1},$$

wobei sich die entsprechenden Beweglichkeiten zu

$$(u_0^{J^-})_{\text{DMSO}}^{25^\circ\text{C}} = (24,62 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1},$$

$$(u_0^{K^+})_{\text{DMSO}}^{25^\circ\text{C}} = (14,87 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1},$$

errechnen lassen.

Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den allein aus Leitfähigkeitsdaten von SEARS² bzw. ARRINGTON³ ermittelten überein ($\lambda_0^{J^-} = 23,80 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$). Dagegen sind die Abweichungen der auf Überführungszahlmessungen von Della Monica basierenden Werte für $\lambda_0^{J^-} = 23,2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ und $\lambda_0^{K^+} = 15,0 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ signifikant.

¹ M. DELLA MONICA, D. MASCIOPINTO u. G. TESSARI, Trans. Faraday Soc. **66**, 2872 [1970].

² P. G. SEARS, G. R. LESTER u. L. R. DAWSON, J. Phys. Chem. **60**, 1433 [1956].

³ D. E. ARRINGTON u. E. GRISWALD, Ibid. **74**, 123 [1970].

⁴ D. C. FOWLER u. C. A. KRAUS, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2237 [1940].

⁵ G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim (Bergstraße) 1972, S. 195.