Siloxen und schichtförmig gebaute Siliciumsubverbindungen

Prof. Dr. E. Hengge

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Inhalt

I. Einleitung 145
II. Die Chemie des Siloxens 146
III. Farbe und Fluoreszenz 151
IV. Hydroxy-siloxen-Derivate und ihre photochemische Zersetzung . 153
V. Schichtförmige Si-Verbindungen 155
a) Reaktion mit Methylaminhydrobromid 159
b) Reaktion mit Anilinhydrobromid 160
Literatur 163

I. Einleitung

In der Chemie des Kohlenstoffes treten bekanntlich farbige Verbindungen immer dann auf, wenn größere Doppelbindungssysteme die Anregungsenergie vermindern und so die Absorption ins Sichtbare verschieben.

Dagegen kennt die Chemie des Siliciums keine Doppelbindungen, und es ist zu erwarten, daß Siliciumverbindungen farblos sind. Dies stimmt auch weitgehend, wenn wir von gefärbten Siliciumverbindungen absehen, bei denen die Farbe nicht auf den Silicium-Molekülverband, sondern auf gefärbte Kationen (in Mineralien usw.) oder auf färbende Beimengungen wie beim Amethyst u. a. zurückzuführen ist.

Es bleiben aber noch einige wenige Verbindungsklassen, bei denen Farben auftreten, die nicht auf Beimengungen oder andere Bestandteile zurückzuführen sind. Es sind dies, abgesehen von einigen Carbosilanen (*1*), vor allem:

a) das Siloxen und seine Derivate

b) Siliciumsubverbindungen

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei diesen beiden Substanzgruppen sind in den letzten Jahren durchgeführt worden. In der Gruppe der Silicium-Subverbindungen liegen solche Untersuchungen nur bei schichtförmig gebauten Silicium-

subverbindungen vor. Da sie durch diesen Bau den Siloxenverbindungen ähnlich sind, sollen sie hier gemeinsam besprochen werden. Siliciumsubverbindungen die aus niedermolekularen Stoffen entstehen und anders aufgebaut sind, werden an anderer Stelle dieses Heftes behandelt (*2*).

II. Die Chemie des Siloxens

Bereits *Wöhler* (*3*) fand, daß Calciumdisilicid $CaSi_2$ mit Salzsäure unter Bildung eines gelben festen Körpers reagierte. Er nannte die Verbindung „Silicon"[1]). Ursprüngliche Annahmen, daß analog der Reaktion von CaC_2 und HCl ungesättigte Verbindungen entstehen, bewahrheiteten sich nicht, da, wie wir heute wissen, Silicium nicht zur Ausbildung von Mehrfachbindungen analog dem Kohlenstoff befähigt ist. Außerdem ist der kristallographische Bau des Calciumsilicids im Vergleich zum Calciumcarbid ein völlig anderer.

Untersuchungen über das *Wöhler*sche „Silicon" wurden erst im Jahre 1921 wieder aufgenommen. *H. Kautsky* (*4*) fand, daß das gelbe Silicon keine einheitliche Verbindung darstellt und konnte durch kontrollierte und wesentlich mildere Versuchsbedingungen einen weißen, manchmal schwach grünlich gefärbten festen Körper der Bruttozusammensetzung Si_2OH_2 isolieren. Ausführliche chemische Untersuchungen aus den Jahren 1921–1930 führten *Kautsky* und Mitarbeiter (*5*) zur Struktur des Siloxens (Abb. 1), in der Si_6-Ringe hochpolymer mit Sauerstoff verknüpft

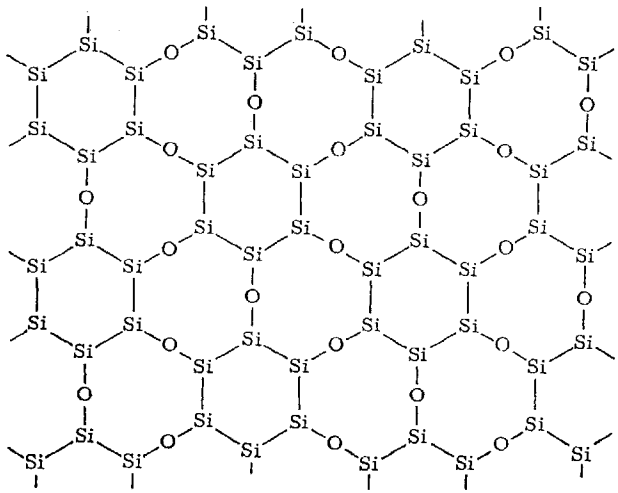


Abb. 1

[1]) Dieses *Wöhler*sche „Silicon" hat nichts mit den als Siliconen bekannten Organopolysiloxanen gemeinsam.

sind. Jedes Si-Atom trägt noch einen Wasserstoff, der abwechselnd oberhalb und unterhalb der Blättchenebene angeordnet ist (in der Abb. nicht eingezeichnet). Es entsteht so eine blättchenförmige Struktur. Die einzelnen Blättchen werden nur locker, vermutlich teilweise durch Wasserstoffbrücken, zusammengehalten und lassen sich schon bei geringfügigem Eingriff wie z. B. der Absorption von Stickstoff oder Methan voneinander trennen, wie BET-Messungen an Siloxen zeigten (*6*). Nach *H. Kautsky* nennt man eine solche Struktur eine lepidoide Struktur (lepis = Schuppe).

Der Wasserstoff der SiH-Bindung steht nach Vermutungen von *H. Kautsky* abwechselnd nach oben und unten aus der Blättchenebene und ist chemischen Reaktionen gut zugänglich. Die nur lockere Bindung der einzelnen Schichten aneinander wird dabei wahrscheinlich sofort gelöst. So läßt sich z. B. eine Bromierung zu Dibromsiloxen in Art einer Titration durchführen, obwohl man es schließlich mit einer Suspension eines festen Körpers in einer Flüssigkeit zu tun hat.

Die Bromierung erfolgt stufenweise, zuerst zur Dibromstufe als ausgezeichnete Bromierungsstufe (*7*). Dieses Dibromsiloxen bildet sich vermutlich deswegen bevorzugt, da je ein Br-Atom auf der Ober- und Unterseite eines Si_6-Ringes gebunden wird und noch keinerlei gegenseitige Hinderung auftritt. Dagegen muß ein drittes Bromatom bereits neben ein vorhandenes Br-Atom, was zwar möglich, aber energetisch aufwendiger ist. Es ist daher verständlich, daß bei den höher substituierten Bromsiloxen-Derivaten keine bevorzugte Stufe mehr zu erkennen ist und je nach Bromkonzentration, Temperatur und Einwirkungsdauer ein mehr oder weniger stark substituiertes Produkt resultiert:

$$[Si_6O_3]H_6 + 2\,Br_2 \longrightarrow [Si_6O_3]H_4Br_2 + 2\,HBr$$

$$[Si_6O_3]H_4Br_2 + Br_2 \longrightarrow [Si_6O_3]H_3Br_3 + HBr$$

$$\vdots$$

$$[Si_6O_3]HBr_5 + Br_2 \longrightarrow [Si_6O_3]Br_6 + HBr$$

Versucht man die Substitution mit Jod statt mit Brom durchzuführen, so sind durch den größeren Jodradius natürlich noch schwierigere Platzverhältnisse zu erwarten. Tatsächlich gelangt man auch nur über einen Umweg zu einem Dijodsiloxen, während noch höher substituierte Jodderivate nicht isoliert werden konnten.

Zur Darstellung eines Dijodsiloxens geht man am besten von Dibromsiloxen aus und solvolysiert es mit Äthylamin, wobei Bis(diäthylamino)-siloxen entsteht, das mit HJ direkt zum gesuchten Dijodsiloxen reagiert (*8*):

$$[Si_6O_3]\overset{H_4}{Br_2} + 4\,C_2H_5NH_2 \rightarrow [Si_6O_3]\overset{H_4}{(NHC_2H_5)_2} + 2\,C_2H_5NH_2 \cdot HBr$$

$$[Si_6O_3]\overset{H_4}{(NHC_2H_5)_2} + 2\,HJ \rightarrow [Si_6O_3]\overset{H_4}{J_2} + 2\,C_2H_5NH_2 \cdot HJ$$

Eine direkte Jodierung von Siloxen führt dagegen nur zu einem Monojodsiloxen. Auch mit organischen Halogenverbindungen ist Jodierung möglich, besonders unter Lichteinwirkung (*9*).

Chlorderivate des Siloxens sind ebenfalls bekannt. Die Einwirkung von elementarem Chlor auf Siloxen ist naturgemäß weitaus heftiger als die von Brom oder Jod. Dadurch kommt es zu Spaltungen der SiSi-Bindung und zu einer teilweisen Zerstörung des Netzes. Man findet z.B. Hexachlordisiloxan als Abbauprodukt.

Fluorderivate des Siloxens sind nicht bekannt.

Die Si-Halogenbindung in den Halogen-Siloxenderivaten unterliegt natürlich den gleichen chemischen Reaktionen wie jede andere Silicium-Halogenbindung. Auf Grund der dem Siloxen eigentümlichen lepidoiden Schichtstruktur sind die Halogenatome chemischen Reaktionen weitgehend zugänglich, jedoch ist auch hier neben der chemischen Reaktionsfähigkeit die Platzfrage auf der Siloxen-Oberfläche eine weitere Reaktionsbedingung.

So unterliegt die Silicium-Halogenbindung natürlich der Solvolyse mit Wasser, Alkoholen, Aminen usw., wobei in großer Vielfalt Derivate entstehen, z.B.:

$$[Si_6O_3]Br_2H_4 + 2\,ROH \rightarrow [Si_6O_3](OR)_2H_4 + 2\,HBr$$

oder

$$[Si_6O_3]Br_6 + 6\,HOH \rightarrow [Si_6O_3](OH)_6 + 6\,HBr$$

In den meisten Fällen sind alle Substitutionsstufen von 1–6 darstellbar, lediglich bei Substituenten, die nicht genügend Platz auf der Oberfläche des Si_6-Ringes finden, wie etwa der Phenoxyrest oder ähnliche, bleibt die maximale Substitutionszahl unter sechs. Aus den beim Bromsiloxen genannten Gründen liegt dann in den meisten Fällen die Substitutionsstufe zwei vor.

Abgesehen von den schon seit vielen Jahren bekannten Substitutionsprodukten, vor allem den Alkoxy-, Alkylamino- und Halogenderivate (*10, 12, 5*) sind in jüngerer Zeit noch eine Reihe von Acido-Siloxenen dargestellt worden (*12*).

$$[Si_6O_3]\overset{H_4}{(OH)_2} + 2\,CH_3COOH \rightarrow [Si_6O_3]\overset{H_4}{(OCOCH_3)_2} + 2\,H_2O$$

An Stelle der Hydroxy-Derivate lassen sich auch die entsprechenden Alkoxy- oder Alkylamin-Derivate einsetzen, statt Essigsäure auch andere Carbonsäuren, aber auch Säureanhydride bzw. Ansolvosäuren wie CO_2, SO_2, CS_2 reagieren mit Aminoderivaten unter Bildung von Amidosäuren:

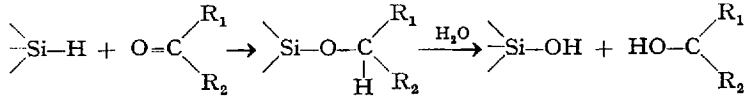
$$[Si_6O_3]^{H_4}_{(NHC_2H_5)_2} + SO_2 \rightarrow [Si_6O_3]^{H_4}_{\left(\begin{matrix}N{-}SOOH)\\ |\\ C_2H_5\end{matrix}\right)_2}$$

Auch mit Li-alkylen wurde Siloxen umgesetzt, wobei tieffarbige Produkte der Zusammensetzung

$$[Si_6O_3]^{H_{6-(m+n)}}_{Rm}$$
$$Li_n$$

entstehen (n maximal 3) (*13*).

Organisch-präparative Aspekte ergeben sich aus der Feststellung, daß Siloxen in der Lage ist, Ketone und Aldehyde zu Alkoholen zu reduzieren (*14*).



Die Carbonylgruppe lagert sich dabei an das feste Siloxen an. Erst bei der Hydrolyse wird der entsprechende Alkohol wieder abgegeben.

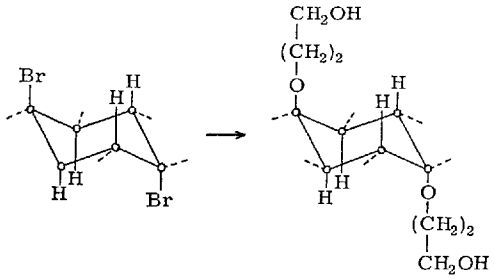
Von besonderem Interesse für den Bau des Si_6-Ringes erwiesen sich Brückensubstitutionen über den Si_6-Ring (*15*), denn die bisherige Annahme eines gewellten Si_6-Ringes war zwar wahrscheinlich, jedoch noch nicht bewiesen. Sie resultierte aus den Überlegungen über die besonders ausgezeichnete Disubstitutionsstufe (s. S. 147) wie auch aus der von *Böhm* und *Hassel* (*16*) gefundenen Röntgenstruktur des $CaSi_2$, in der ebenfalls gewellte Si_6-Ringe vorliegen.

Substituiert man Halogensiloxene mit zweiwertigen Alkoholen, so hat man mit diesen Chelat-Substituenten eine Möglichkeit in der Hand, zu prüfen, ob 2 Bromatome auf ein und derselben Seite des Ringes sitzen oder nicht. Natürlich muß die Kettenlänge des zweiwertigen Alkohols (die Größe der Schere) den gegebenen Verhältnissen angepaßt sein.

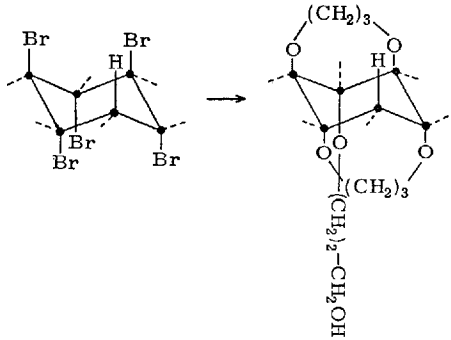
Als passend empfiehlt sich nach den Moleküldimensionen das Propandiol-(1,3).

Nach den Strukturvorstellungen über das Dibromsiloxen mit gewelltem Si_6-Ring ist ein Brom-Atom auf der einen Seite des Ringes, eines auf der anderen Seite. Eine Substitution mit Propandiol-(1,3) müßte dann ergeben, da jeweils nur eine OH-Gruppe des Diols reagieren kann, da das zweite Bromatom von dem anderen Brückenende nicht erreicht werden kann. Es sitzt auf der anderen Seite des Blättchens. Eine Brückensubstitution zum Nachbarring verbietet sich andererseits, da der Abstand

für das Propandiol-(1,3) zu groß ist. Der Austausch von Br gegen Propaniol-(1,3) müßte daher eine Stöchiometrie 1 : 1 zeigen, was experimentell tatsächlich bestätigt werden konnte:



Im Gegenbeispiel muß nun aber, wenn die Strukturvorstellungen richtig sind, ein höher bromiertes Siloxen mit Diolen unter Brückenbildung reagieren, denn hier sind ja mindestens 2 Bromatome auf einer Blättchenseite zu erwarten. Die Resultate an einem Bromsiloxen der statistischen Substitutionsstufe 4, 72 zeigen auch tatsächlich ein solches Resultat. Von den 4,72 Bromatomen blieben 0,24, offenbar aus sterischen Gründen, unausgetauscht, so daß 4,48 Bromatome zum Austausch kamen. Da nur eine Brücke auf jeder Seite des Ringes gebildet werden kann und die Bromatome über einen Substitutionsgrad von 4 nur im Verhältnis 1 : 1 mit Propandiol reagieren können, ergibt sich ein theoretischer Substitutionsgrad von 2,48, ein Wert, der experimentell auch in etwa gefunden wurde. Die Reaktion ist daher so zu formulieren:



Gleichzeitig ist damit die Annahme eines gewellten Si_6-Ringes bestätigt.

III. Farbe und Fluoreszenz

Alle Siloxenderivate sind farbige Verbindungen und, wie das Siloxen selbst, luftempfindlich. Mit wäßrigen basischen Reagentien reagieren sie sofort unter Wasserstoffentwicklung zu Kieselsäure. Gleichzeitig mit der Zerstörung des Si_6-Ringes verschwindet dabei die Farbe völlig. Ebenso werden Siloxen und seine Derivate farblos, wenn der Si_6-Ring z. B. durch einen starken Brom-Angriff zerstört wird.

Die meisten Siloxenderivate zeigen außerdem eine kräftige Fluoreszenz, die sich bei tiefer Temperatur wesentlich verstärkt. Eine Verschiebung des Spektrums tritt dabei jedoch nicht ein.

Die Absorptionsspektren von Siloxen und seinen Derivaten, die nur in Reemission gemessen werden können, zeigen eine annähernde Spiegelsymmetrie zu den Fluoreszenzspektren. Diese Tatsache, gemeinsam mit der kurzen Abklingzeit der Fluoreszenz von 10^{-8} sec, der Invarianz der Spektren gegenüber kleineren Verunreinigungen und kleinen Abweichungen bei der Darstellung zeigen, daß wir es in diesem Fall nicht mit einem Kristallphosphor zu tun haben, sondern, daß Farbe und Fluoreszenz offenbar eine echte Moleküleigenschaft darstellen, die sich aus dem Bindungssystem ergibt (*17*).

Nähere quantitative Untersuchungen der Fluoreszenzspektren ergeben folgendes Bild (*18*): Unsubstituiertes Siloxen zeigt eine einfache, auch bei tiefer Temperatur nicht strukturierte Fluoreszenzbande. Substituiert man, insbesondere mit Substituenten mit freien Elektronenpaaren wie OH, OR, NHR usw., so zeigt sich, daß die Fluoreszenz (und auch die Farbe) um so langwelliger wird, je größer die Anzahl der Substituenten pro Si_6-Ring ist. In Abb. 2 ist für einige Substitutionsderivate die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums gegen den Substitutionsgrad dargestellt. Hier, wie für die folgenden Überlegungen, sind die Fluoreszenzmaxima bzw. Spektren zugrundegelegt, die exakter und leichter zu vermessen sind als die breiten Absorptionsspektren, die nur in Reemission zu bestimmen sind.

Aus Abb. 2 ersieht man weiter, daß je nach der Art des Substituenten die Verschiebung mehr oder weniger groß ist und offensichtlich einem eigenen gesetzmäßigen Verhalten unterliegt. Mißt man die Fluoreszenzspektren von verschiedenen Substitutionsprodukten, so zeigt sich, daß die Elektronegativität des Substituenten die wesentliche Größe für die Stärke der Verschiebung ist. Trägt man diese in irgendeiner geeigneten Skala, z. B. um einen Vergleich zu den von *Matsen* untersuchten Benzolderivaten zu haben (*19*), in e-Volt Ionisierungspotentials, auf, so zeigt sich die gesetzmäßige Abhängigkeit sehr ähnlich der beim Benzol gefundenen (Abb. 3).

Je geringer die Elektronegativität, um so stärker ist der Einfluß der Substituenten auf die langwellige Verschiebung von Farbe und Fluoreszenz. Offensichtlich spielt die Elektronenbeweglichkeit der freien Elektronenpaare, die bei Bindung an Silicium bekanntlich über dπpπ-Bindungen

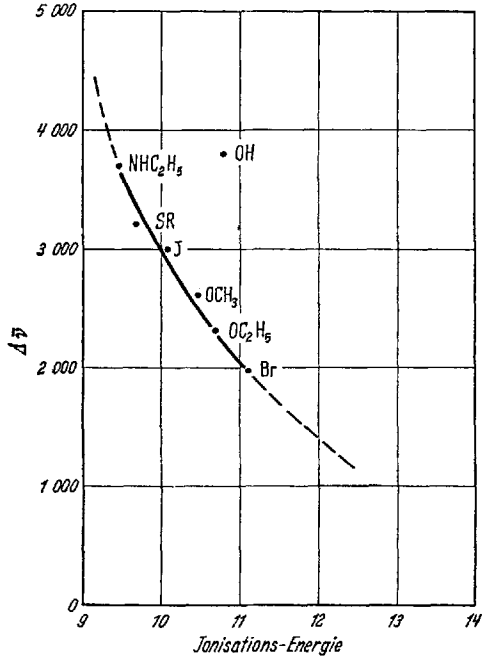


Abb. 2

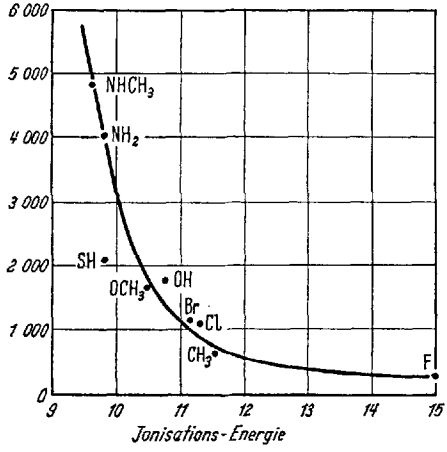


Abb. 3

wirksam werden können, die entscheidende Rolle. Die Farbe verschiebt sich also mit steigender Elektronendichte am Silicium ins langwellige, was nur durch eine Resonanzstruktur und einer damit verbundenen Verstärkung der SiSi-Bindung mittels dieser hinzukommenden Elektronen erklärt werden kann. Nähere theoretische Untersuchungen über diese Bindungsfragen liegen jedoch noch nicht vor. Natürlich wird auch der, die Ringe verknüpfende Sauerstoff mit seinen freien Elektronenpaaren einen Beitrag zu dieser Bindung liefern, da auch unsubstituiertes Siloxen seine Absorption an der Grenze des Sichtbaren hat und blaue Fluoreszenz auftritt.

Wenn wirklich die freien Elektronenpaare der Substituenten diese entscheidende Rolle für die Farbverschiebung besitzen, dann müßte bei ihrer Blockierung eine hypsochrome Verschiebung eintreten. Diese ist auch tatsächlich beobachtbar. Behandelt man beispielsweise Methoxysiloxen eines mittleren Substitutionsgrades mit BF_3, so erfolgt nur eine lockere Absorption und gleichzeitig eine deutliche Farbverschiebung von gelb nach grün. Das Fluoreszenzspektrum zeigt eine deutliche hypsochrome Verschiebung, womit die Rolle der freien Elektronenpaare bewiesen scheint.

IV. Hydroxy-siloxen-Derivate und ihre photochemische Zersetzung

Hydroxysiloxenderivate zeichnen sich durch besonders intensive Farbe, hohes Fluoreszenzvermögen und hohe Empfindlichkeit, insbesondere gegen Licht, aus. Man kann sie im Dunkeln aus Halogensiloxenen durch vorsichtige Hydrolyse unter Eiskühlung herstellen. Die Farben der Hydroxysiloxene verschieben sich analog den übrigen Siloxenderivaten mit steigender Substitution ins Langwellige, wobei die Stabilität abnimmt. So ist das gelbe Mono-hydroxysiloxen noch relativ gut haltbar, während das rote Dihydroxysiloxen am Licht bereits nach wenigen Minuten zu verblassen beginnt. Die höheren Hydroxysiloxene bis zum schwarzen Hexahydroxysiloxen werden schließlich so instabil, daß sie sich im trockenen Zustand mit hoher Brisanz explosiv zersetzen.

Interessant ist der Zusammenhang mit dem „*Wöhler*schen Silicon". Dieses entsteht bekanntlich aus $CaSi_2$ mit conz. Salzsäure an der Luft und anschließendem Auswaschen mit Wasser. Es ist ein gelbgrünes, sehr stark fluoreszierendes und bei der Oxydation chemilumineszierendes Pulver, das zum Unterschied von den Siloxenderivaten bei tiefer Temperatur Phosphoreszenz zeigt. Das Fluoreszenzspektrum ist in Abb. 4 wiedergegeben.

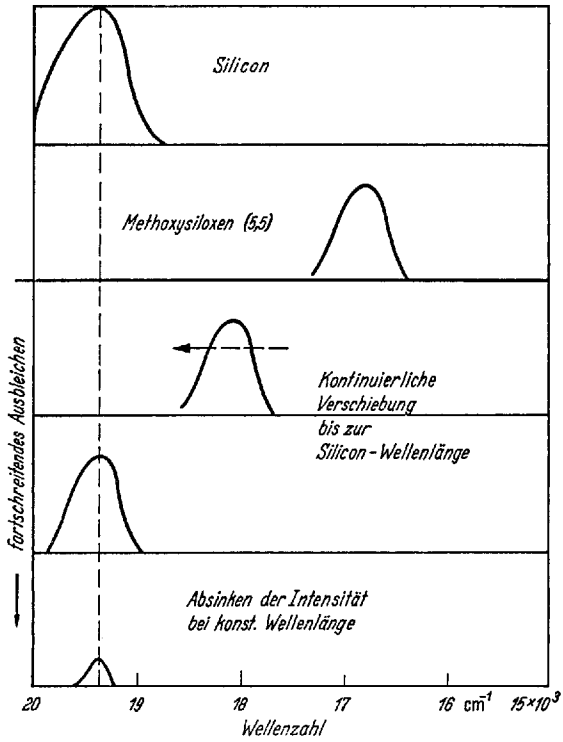


Abb. 4

Untersucht man den Zersetzungsvorgang der Hydroxysiloxene durch Messung der Fluoreszenzspektren-Änderung, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß sich das Spektrum der höheren Derivate aus dem roten Bereich bis zur Wellenlänge des Siliconfluoreszenzmaximums verschiebt, dann konstant bleibt und beim weiteren Ausbleichen langsam schwächer wird (s. Abb. 4). Gleichzeitig tritt bei tiefer Temperatur Phosphoreszenz auf. Offensichtlich liegt also beim Ausbleichen derselbe Vorgang vor, wie bei der Darstellung des *Wöhler*schen Silicons, das ja zum Unterschied vom Siloxen mit konz. HCl ohne Einhaltung besonders milder Bedingungen hergestellt wird. Dabei tritt eine teilweise Chlorierung zu Chlorsiloxenen ein, die dann mit dem vorhandenen Wasser hydrolysieren und Hydroxysiloxene geben, die der Ausbleichung unterliegen.

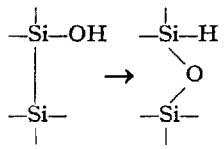
Fragt man nach dem chemischen Vorgang beim Ausbleichen, so sind folgende Beobachtungen wesentlich:

a) Die Reaktion findet auch bei absolutem Sauerstoffausschluß, nur mit Licht, statt.

b) Das Ausbleichen läßt sich auch mit OR-Derivaten durchführen, erfordert jedoch wesentlich längere Zeit und wesentlich intensivere Lichteinwirkung.

c) Auch bei OR-Derivaten tritt eine Verschiebung bis zum Siliconspektrum auf.

d) Die ausgebleichten Produkte sind gegenüber Wasser schlecht benetzbar und zeigen die Si–R-Frequenzen im UR-Spektrum. Bei den Hydroxyderivaten treten SiH-Banden auf. Auf Grund dieser Beobachtungen läßt der Ausbleichvorgang als eine Umlagerung deuten, die bereits von *Kautsky* 1931 für den explosiven Zerfall der Hydroxy-Siloxene (*20, 11*) angenommen wurde und später auch von *Schmeißer* (*21*) bei kettenförmigen Alkoxypolysilanen angenommen worden ist. Diese Umwandlung läßt sich am einfachsten so formulieren:



Es ist anzunehmen, daß im Falle des Siloxens eine solche Umlagerung eintritt, wobei die neugebildete SiOSi-Gruppierung möglicherweise auch zu einer 3-dimensionalen Vernetzung führen könnte, was mit dem Auftreten einer Phosphoreszenz im Einklang stehen würde. Diese letzten Überlegungen sind jedoch noch durch keine exakten Beweise belegt.

V. Schichtförmige Si-Verbindungen

Einen ähnlichen Molekülaufbau wie Siloxen besitzen die schichtförmig gebauten Silicium-Subverbindungen vom Typ (SiX)n. Da auch diese farbig sind und die Farbe ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, wie im vorigen Kapitel beim Siloxen gezeigt, sollen sie in diesem Zusammenhang besprochen werden.

Siliciumverbindungen (SiX)n mit einer Substitutionszahl kleiner als 4 sind in fast allen Fällen polymere Verbindungen mit SiSi-Bindungen. Ausnahmen bilden lediglich kurzfristig beständige SiX_2-Moleküle, die bei Transportreaktionen auftreten (*22*). SiF_2 soll nach neuesten Untersuchungen auch in monomerer Form vorkommen (*23, 24*).

Bei den polymeren „Si-Subverbindungen" muß je nach der Darstellungsart zwischen zwei prinzipiellen Typen unterschieden werden. Entweder geht man von niedermolekularen Verbindungen aus und polymerisiert diese mittels geeigneter Reaktionen. Man erhält so meist mehr oder

weniger regellose Polymerisate mit schwankender, auch nicht stöchiometrischer Zusammensetzung. Untersuchungen dieser Art sind in großer Zahl vorgenommen worden; sie werden in einem anderen Teil des vorliegenden Heftes besprochen (*2*).

Andere, regelmäßige Strukturen ergeben sich dagegen, wenn man von bereits vorgebildeten Siliciumpolymerisaten ausgeht. Eine solche Möglichkeit eröffnet das schichtgitterförmig gebaute $CaSi_2$, in dem Si-Schichten, bestehend aus gewellten Si_6-Ringen, vorliegen. Wenn es gelingt, das Calcium zu entfernen, ohne die Si-Schicht zu zerstören, so erhält man schichtförmig gebaute Verbindungen.

Solche Reaktionen sind erstmals von *Kautsky* und *Haase* (*25a*) durchgeführt worden. Sie setzten $CaSi_2$ mit $SbCl_3$ bei erhöhter Temperatur um und erhielten nach Entfernen des gebildeten metallischen Antimons mit Jod ein braunes, äußerst reaktives Pulver, das neben begleitendem $CaCl_2$ aus elementarem Silicium, sog. „lepidoidem Silicium" besteht. Es reagiert mit Luft und Wasser spontan und brennt mit Alkohol. Offensichtlich liegen hier die Siliciumschichten weitgehend frei vor.

Statt, wie *Kautsky*, mit $SbCl_3$ konnte *Bonitz* (*26*) mit elementarem Chlor einen Abbau des $CaSi_2$ erreichen, doch treten dabei je nach Reaktionsbedingungen verschieden hoch chlorierte Si-Schichten auf. Die Reaktion, die offensichtlich in 2 Stufen verläuft:

$$n\,CaSi_2 + n\,Cl_2 \rightarrow n\,CaCl_2 + 2\,(Si)_n$$
$$2\,(Si)_n + Cl_2 \rightarrow 2\,(SiCl)_n$$

ist in der zweiten Stufe unvollständig. Elementares Chlor scheint als Chlorierungsmittel zu schwach zu sein, um eine vollständige Chlorierung zu erhalten.

Besser als elementares Chlor wirken Interhalogenverbindungen (*27*). So setzt sich unter Stickstoff gemahlenes $CaSi_2$ (um die Oberfläche nicht zu oxydieren) mit JCl in CCl_4 schnell und quantitativ zu $(SiCl)_n$ um:

$$2\,n\,CaSi_2 + 6\,n\,JCl \rightarrow 2\,n\,CaCl_2 + 2\,(SiCl)_n + 3\,n\,J_2$$

Während sich das gebildete Jod auswaschen läßt, gelingt es nicht, das gebildete $CaCl_2$ zu entfernen. Polare Lösungsmittel, in denen $CaCl_2$ löslich ist, reagieren auch mit der Si—Cl-Bindung.

Das entstandene $(SiCl)_n$ ist ein gelbes, schuppiges Pulver; die stöchiometrische Zusammensetzung ist genau Si : Cl = 1 : 1, der mit Lauge entwickelbare Wasserstoff entspricht den theor. Vorstellungen von 3 Si—Si-Bindungen pro Si-Atom und damit der Schichtstruktur.

Von weiteren Arbeiten zur Auffindung von $(SiX)_n$-Verbindungen aus $CaSi_2$ sind die Arbeiten von *G. Schott* und *D. Naumann* (*25b*)*) zu er-

*) siehe dazu auch den Beitrag von *G. Schott* in diesem Heft.

wähnen. In der Absicht, ein lepidoides Polysilan herzustellen, setzten sie das Silicid mit HCl in wasserfreiem Äthanol um. Bei Temperaturen unter 15 °C gelang es hierbei, wenn auch nicht das reine (SiH)n, so doch Substitutionsprodukte des gewünschten Stoffes herzustellen. Die Durchschnittszusammensetzung der Produkte entspricht etwa der Formel $[Si_6H_3Cl_2(OR)]n$. Bei erhöhten Temperaturen (25–30 °C) entstanden auf Grund eines durch Veresterung gebildeten geringen Wassergehaltes bereits teilweise oxydierte Produkte, die sich in ihrer Zusammensetzung Substitutionsprodukten des Siloxens nähern und etwa der Formel $[Si_6O_{1-2})H_3Cl_2(OR)]n$ entsprechen.

In einer zweiten Arbeit berichteten *Schott* und *Naumann* (*25c*) über die Reaktion $CaSi_2$ in geschmolzenem $AlBr_3$ bei Temperaturen zwischen 100–200 °C mit HBr. Sie konnten feststellen, daß das $CaSi_2$ abgebaut wird, ohne daß die freigelegten Siliciumschichten angegriffen werden. Diese Schichten sind teilweise mit Wasserstoff, teilweise mit Brom abgesättigt; ein Teil der von den Siliciumatomen ausgehenden Valenzen, behält jedoch seinen radikalischen Charakter.

Bei den höheren Temperaturen (ab 150 °C) macht sich eine zunehmende Vernetzung der Siliciumschichten bemerkbar. Ihre Zusammensetzung schwankt zwischen den Werten $(Si_6H_{2,8}Br_{0,6})n$ und $Si(Br_{1,6})_n$.

Die stärker halogenierende Wirkung des Jodchlorides ist offensichtlich mit auf die Polarität der J–Cl-Bindung zurückzuführen, denn Jodbromid wirkt wesentlich schwächer auf $CaSi_2$ ein. Bei 70 °C reagiert es zwar in wenigen Stunden quantitativ zu einem entsprechenden (SiBr)n, bei 0 °C unterbleibt die Bromierung der Si-Schicht jedoch vollkommen:

$$n\,CaSi_2 + 2\,n\,JBr \longrightarrow n\,CaBr_2 + 2\,(Si)n + n\,J_2$$
$$n\,CaSi_2 + 4\,n\,JBr \longrightarrow n\,CaBr_2 + 2\,(SiBr)n + 2\,n\,J_2$$

Das entstehende braune Pulver erweist sich als mit dem von *Kautsky* gefundenen lepidoiden Silicium in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften identisch. Das ESR-Spektrum zeigt im Gegensatz zu den vollhalogenierten Si-Schichtverbindungen ein starkes ESR-Signal, was auf das Vorliegen von Radikalstellen schließen läßt (s. dazu auch S. 158).

Die vollhalogenierten Si-Schichtverbindungen (SiCl)n und (SiBr)n eröffnen uns die Möglichkeit, auf der Oberfläche der Si-Schicht ähnliche Austauschreaktionen wie beim Siloxen vorzunehmen. Auch hier wird neben der Reaktivität der Si-Halogenbindung natürlich die Frage eine entscheidende Rolle spielen, ob der Substituent seinen Flächenbedarf auf der Siliciumoberfläche decken kann. Die eng aneinanderstehenden Silicium-Valenzen werden in vielen Substitutionsversuchen einen solchen Platz nicht bieten können. Der Austausch der Cl-Atome gegen Methylgruppen:

$$(SiCl)_n + n\,CH_3Li \longrightarrow (SiCH_3)_n + n\,LiCl$$

geht noch ohne Schwierigkeiten vor sich, jedoch bereits die Solvolyse mit Methylalkohol führt zu keinem vollkommenen Austausch mehr:

$$(SiCl)_n + 0{,}8\ n\ CH_3OH \rightarrow [Si(OCH_3)_{0,8}Cl_{0,2}]_n + 0{,}8\ n\ HCl$$

Vergrößert man den R-Rest, indem man statt den Methoxyrest den Äthoxy- oder Propoxyrest einführt, so werden die erreichbaren Substitutionsgrade natürlich noch kleiner:

$$[Si(OC_2H_5)_{0,75}Cl_{0,25}]_n$$

$$[Si(OC_3H_7)_{0,66}Cl_{0,33}]_n$$

Ähnliche Verhältnisse liegen bei Aminen u. a. Austauschreaktionen vor. Im Falle des mangelnden Platzes auf der Oberfläche unterbleibt die Reaktion teilweise und das Halogen wird nicht ausgetauscht[2]).

Interessant ist der etwas andere Reaktionsverlauf, wenn man die Darstellung des Siliciumhalogenides aus $CaSi_2$ und Jodchlorid mit der Alkolyse mit Methanol koppelt. Es tritt dann ein schuppiges bronzefarbenes Reaktionsprodukt auf, in dem die Substituentensumme pro Si-Atom nicht eins ist, wie das bei allen anderen Solvolysereaktionen aus (SiCl)n der Fall war.

Dieses Substituentendefizit äußert sich auch im Auftreten eines kleinen ESR-Signals (im Gegensatz zu den Substituentenprodukten ohne Substituentendefizit), dessen Stärke gut zu dem des „lepidoiden" Siliciums paßt, wenn man die unterschiedliche Radikalstellenzahl in Rechnung stellt.

Auf Grund dieser Überlegungen läßt sich der Reaktionsmechanismus so auffassen, daß erst das Jodchlorid die Ca-Atome bindet, so daß die Si-Schichten frei werden. Diese radikalischen Schichten reagieren dann bevorzugt mit Alkohol:

$$\equiv Si\bullet + CH_3OH \rightarrow \equiv Si{-}OCH_3 + {}^1/_2\ H_2$$

Dabei entsteht gasförmiger Wasserstoff, der bei der Reaktion auch beobachtet wird.

---

[2]) In allen Fällen läßt sich durch die Behandlung mit Alkohol etc. jedoch das begleitende $CaCl_2$ herauswaschen, so daß die beschriebenen Reaktionsprodukte frei von begleitenden Stoffen sind.

Eine völlig andere Reaktion führt ebenfalls aus $CaSi_2$ zu schichtförmigen Siliciumverbindungen (SiX)n. Ammonsalze, vorzugsweise Ammonhalogenide reagieren mit feingemahlenem $CaSi_2$ im trockenen Zustand etwa bei der Sublimationstemperatur des Ammonsalzes (*28*):

$$3\,CaSi_2 + 6\,NH_4Br \rightarrow 2\,(Si_3N)_n + 4\,NH_3 + 6\,H_2 + 3\,CaBr_2$$

Es entsteht dabei ein braunes, pulverförmiges Siliciumsubnitrid, bei dem vermutlich je ein Stickstoffatom oberhalb oder unterhalb der Ringebene angeordnet ist, so daß man besser von $(Si_6N_2)_n$ spricht.

$(Si_6N_2)_n$ ist durch das begleitende $CaCl_2$ äußerst hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser unter Ammoniak-Entwicklung.

Ähnlich wie NH_4-Salze reagieren auch organisch substituierte Ammonsalze, also Aminhydrohalogenide. Dabei sinkt die Reaktionsfähigkeit von prim. bis zum tert. Aminhydrohalogenid stark ab, quarternäre Ammonsalze reagieren nicht. Auch die Größe des Kohlenwasserstoffrestes beeinflußt die Reaktionsbereitschaft in dem Sinn, daß sie mit zunehmender Größe des R-Restes abnimmt.

Von den quant. durchgearbeiteten Beispielen seien zwei erwähnt, die charakteristisch für die Reaktion sind (*29*):

a) *Reaktion mit Methylaminhydrobromid*

Fein gemahlenes $CaSi_2$ reagiert mit $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr$ bei 550 °C unter Wasserstoffentwicklung und Entwicklung von Methylamin. Durch quant. Bestimmung sämtlicher Reaktionsprodukte wurde folgende Reaktionsgleichung gefunden:

$$3\,n\,CaSi_2 + 6\,n\,CH_3NH_2 \cdot HBr \rightarrow [Si_6(NHCH_3)_{4,88}]n + 1{,}12\,n\,CH_3NH_2 + 5{,}44\,n\,H_2 + 3\,n\,CaBr_2$$

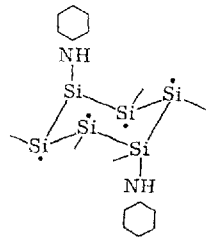
Wie ersichtlich, erfolgt auch hier Bildung von $CaBr_2$, während die freiwerdende Si-Schicht mit dem Methylamin unter Bildung von $\equiv Si{-}NHCH_3$-Gruppierungen abreagiert. Wie bei allen bisher beschriebenen Reaktionen auf solchen Oberflächen ist der Platzbedarf des Substituenten auf der Oberfläche auch hier entscheidend für die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Dieser Platzbedarf ist im Falle des Methylamins offensichtlich so groß, daß auf ein Si-Atom im statistischen Mittel 0,8 Methylaminogruppen kommen, ein Wert, der sich auch am Kalottenmodell ergibt. Diese „Belegungsdichte" entspricht im übrigen genau der bei den Methoxypolysilanen gefundenen (s. S. 158); die Übereinstimmung ist logisch und sogar zu fordern, wenn man bedenkt, daß die Methoxygruppe in der Größe der Methylaminogruppe etwa entspricht.

Es muß daher auch der Anteil der aus sterischen Gründen nicht besetzbaren Valenzen der Si-Schicht gleich sein und tatsächlich zeigt das paramagnetische Resonanzsignal eine Stärke, wie sie bei den teilweise radikalischen Methoxyderivaten gefunden wurde.

b) *Reaktion mit Anilinhydrobromid*

Ähnlich wie Methylaminhydrobromid reagiert auch Anilinhydrobromid quantitativ mit fein gepulvertem $CaSi_2$. Dagegen sinkt die Reaktionsbereitschaft beim Naphthylaminhydrobromid bereits wesentlich ab, ebenso erfolgt mit Diphenylaminhydrobromid keine quant. Reaktion mehr. Auf Grund der bisher geschilderten Erfahrungen kann für die Reaktion mit dem Anilidorest aber bereits eine Voraussage getroffen werden.

Da die Stärke der Substitution entscheidend vom Platzbedarf des Substituenten abhängt und mittels Kalottenmodellen bestimmt werden kann, so ist bei einer Anilidosubstitution eine Umsetzung in der Weise zu erwarten, daß je ein Anilidorest auf der Ober- und Unterseite eines Si_6-Ringes Platz findet und die restlichen Valenzen frei bleiben:

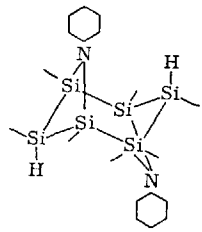


Damit läßt sich das stöchiometrische Verhältnis Si : Anilidorest = 6 : 2 und folgende Reaktionsgleichung voraussagen:

$$3\,n\,CaSi_2 + 6\,n\,C_6H_5NH_2 \cdot HBr = 3\,n\,CaBr_2 + [Si_6(NHC_6H_5)_2]_n + 4\,n\,C_6H_5NH_2 + 4\,n\,H_2$$

die durch eingehende analytische Untersuchungen der Reaktionsprodukte voll bestätigt werden konnte. Auch das zu erwartende ESR-Signal tritt auf, das in seiner Stärke zwischen dem der Methylaminderivate und des lepidoiden Siliciums liegt.

Eine andere Reaktionsmöglichkeit des Anilidorestes mit der Si-Schicht, die auf Grund der gegebenen Reaktionsgleichung möglich wäre und zu einem Reaktionsprodukt folgender Struktur führen könnte:



läßt sich durch das vorhandene ESR-Signal, das Fehlen der SiH-Bande sowie die vorhandenen NH-Banden im UR-Spektrum ausschließen.

Ähnlich wie Ammonsalze reagieren auch Phosphoniumsalze mit $CaSi_2$:

$$3\,n\,CaSi_2 + 6\,n\,PH_4J \longrightarrow 3\,n\,CaJ_2 + (Si_6P_2)_n + 4\,PH_3 + 6\,H_2$$

jedoch ist die Reaktion nur im Bombenrohr durchführbar und nicht quantitativ. Wie zu erwarten, zeigt das entstehende Siliciumphosphid kein paramagnetisches Resonanzsignal, enthält also keine radikalischen Si-Valenzen.

Von besonderem Interesse bei den beschriebenen Si-Schichtverbindungen ist die Farbe dieser Substanzen und der Zusammenhang zwischen Farbe und Substituenten (*30*). Charakteristischerweise fluoreszieren diese Si-Schichtverbindungen im Gegensatz zu Siloxenderivaten nicht. Erst wenn durch vorsichtige Oxydation Sauerstoff ins Netz eingebaut wird und so einzelne Ringe energetisch isoliert werden, läßt sich eine schwache Lumineszenz nachweisen.

Eine quantitative Aussage über die Farbe ist daher in diesem Fall nur durch das Absorptionsspektrum möglich, und zwar, da wir es mit festen, polymeren und unlöslichen Substanzen zu tun haben, mittels des Reemissionsspektrums.

Reemissionsspektren, die unter Beachtung der von *Kortüm* (*31*) gegebenen Bedingungen gemessen wurden, zeigen (Abb. 5) breite Spektren, deren langwelliger Abfall um so weiter ins sichtbare Gebiet geschoben sind, je dunkler die Substanzen sind. Gleichzeitig zeigt sich derselbe Substituenteneffekt, der schon beim Siloxen gefunden wurde.

Je geringer die Elektronegativität des Substituenten, um so langwelliger wird das Absorptionsgebiet und um so dunkler erscheint die Substanz. Jedoch sind Derivate mit Substituenten ohne freies Elektronenpaar wie $(SiCH_3)n$ oder (SiH)n bereits farbig, wenn auch ihre Absorption wesentlich kurzwelliger ist. Es ist daher anzunehmen, daß die kumulierten Si-Bindungen der Si-Schicht, möglicherweise mit Hilfe der d-Bahnen, einen Resonanzzustand ausbilden und die ganze Schicht einen Chromophor

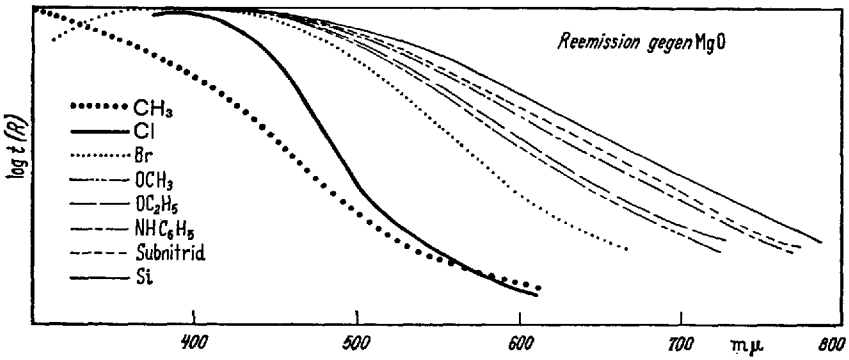


Abb. 5

bildet. Durch die Einwirkung zusätzlicher Elektronen aus den Substituenten wird entsprechend der Elektronenbeweglichkeit die Farbe mehr oder weniger vertieft.

Derivate mit freien Radikalstellen und insbesondere das lepidoide Silicium selbst, sind die dunkelsten (längstwellig absorbierenden) Substanzen dieser Gruppe. Offenbar ist das einsame Elektron einer Radikalstelle besonders beweglich und wirkt daher stark auf die Si–Si-Bindungen ein. Dies paßt gut zu der beobachteten relativen Stabilität der Polyradikale, so daß nicht nur aus der dunkelbraunen Farbe, sondern auch chemisch die Annahme eines resonanzstabilisierten Polyradikals gerechtfertigt erscheint.

Weitere Hinweise in dieser Richtung sind der starke Glanz der schuppenförmigen Derivate ((SiCl)n messingartig, (SiOR)n bronzeartig), der erschwerte Angriff von Lewissäuren (z.B. lagern sich Borhalogenide nur locker an die SiOR-Bindung, ohne sie zu spalten) und der additive Charakter der Farbe bei gemischtsubstituierten Produkten. Hier gibt jeder Substituent seinen Beitrag von Elektronen an die Schicht ab und die Farbverschiebung setzt sich additiv aus den Anteilen der Substituenten zusammen. Als Beispiel sei ein $Si(CH_3)_{0,37}Cl_{0,63}$ erwähnt, dessen Farbe, charakterisiert durch die Wellenlänge, an der die Absorption auf die Hälfte abgesunken ist[3]) linear zwischen $(SiCH_3)n$ und (SiCl)n liegt (Abb. 6).

Schließlich seien noch Untersuchungen über das Kα-Spektrum des lepidoiden Siliciums erwähnt, die eine starke langwellige Verschiebung zeigen, was ebenfalls auf eine wesentlich erhöhte Elektronendichte am Silicium schließen läßt (*32*).

---

[3]) Diese Charakterisierung erscheint besser als die Angabe des sehr breiten uncharakteristischen Maximums.

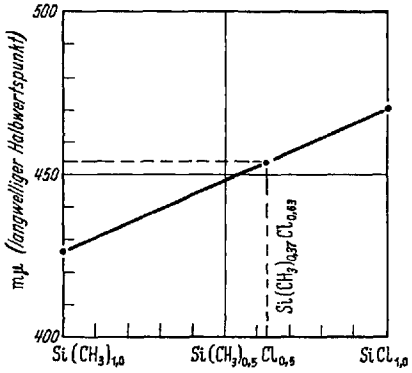


Abb. 6

Aus all den erwähnten Untersuchungen zeigt sich, daß der Stand der Forschung auf dem Gebiet der schichtförmigen Siliciumverbindungen außer einer Vielzahl von Derivaten, Ansätze einer einheitlichen Theorie über die Farbe dieser Verbindungen erkennen läßt, die sich zweifellos auf andere, nicht schichtförmig gebaute Siliciumverbindungen übertragen lassen wird.

Literatur

1. *Fritz, G.:* Fortschr. chem. Forsch. *4*, 459 (1963).
2. *Schmeißer, M.*, u. *P. Voss:* Fortschr. chem. Forsch. *9*, 165 (1967).
3. *Wöhler, F.:* Lieb. Ann. *127*, 255 (1863).
4. *Kautsky, H.:* Z. anorg. allg. Chem. *177*, 209 (1921).
5. — Z. Naturforsch. *7b*, 174 (1952).
6. —, u. *H. Pfleger:* Z. anorg. allg. Chem. *295*, 206 (1958).
7. —, u. *P. Siebel:* Z. anorg. allg. Chem. *273*, 113 (1953).
8. —, u. *T. Richter:* Z. Naturforsch. *11b*, 365 (1956).
9. —, u. *H. Thiele:* Z. anorg. allg. Chem. *144*, 197 (1924).
10. —, u. *A. Hirsch:* Z. anorg. allgem. Chem. *170*, 1 (1924).
11. —— Chem. Ber. *64*, 1610 (1931).
12. —, u. *H. Thiele:* Z. anorg. allg. Chem. *173*, 115 (1928).
13. —, *G. Fritz* u. *H. Richter:* Z. Naturforsch. *9b*, 236 (1954).
14. —, *H. Keck* u. *H. Kunze:* Z. Naturforsch. *9b*, 165 (1954).
15. *Hengge, E.*, u. *H. Grupe:* Chem. Ber. *97*, 1783 (1964).
16. *Böhm, J.*, u. *O. Hassel:* Z. anorg. allg. Chem. *160*, 152 (1927).
17. *Hengge, E.:* Chem. Ber. *95*, 648 (1962).
18. —, u. *K. Pretzer:* Chem. Ber. *96*, 470 (1963).
19. *Matsen* in *A. Weissberger:* Technique of Organic Chemistry Vol. IX, 1. Aufl., S. 673. Interscience Publishers 1956.
20. *Kautsky, H.:* Kolloid Z. *102*, 1 (1943).
21. *Schmeißer, M.*, u. *M. Schwarzmann:* Z. Naturforsch. *11b*, 278 (1956).
22. *Schäfer, H.:* Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie 1962.

23. *Timms, P. L., R. A. Kent, T. C. Ehlert* u. *J. L. Margrave:* J. Amer. chem. Soc. *87*, 781 (1964).
24. *Schmeißer, M.*, u. *K. P. Ehlers:* Angew. Chem. *76*, 781 (1964).
25a. *Kautsky, H.*, u. *L. Haase:* Chem. Ber. *86*, 1226 (1953).
25b. *Schott, G.*, u. *D. Naumann:* Z. anorg. allg. Chem. *291*, 103 (1957).
25c. —— Z. anorg. allg. Chem. *291*, 112 (1957).
26. *Bonitz, E.:* Chem. Ber. *94*, 220 (1961).
27. *Hengge, E.*, u. *G. Scheffler:* Mon. Chem. *95*, 1450 (1964).
28. — Z. anorg. allg. Chem. *315*, 298 (1962).
29. —, u. *U. Brychcy:* Z. anorg. allg. Chem. *339*, 120 (1965).
30. —, u. *G. Scheffler:* Mon. Chem. *95*, 1461 (1964).
31. *Kortüm, G.:* Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl., S. 345ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1962.
32. *Wiberg, N.:* Dissertation, München.