NOTIZEN

Anwendung der Svedbergschen Kolloidzerstäubungsmethode zur chemischen Synthese

Von Hans Kautsky und Hans Kautsky jun.
Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 9b, 235–236 [1954]; eingeg. am 6. Febr. 1954)

Wir stellten uns die Aufgabe, geschmolzenes und dampfförmiges Silicium mit Molekülen verschiedener Stoffe in einer Hochtemperaturzone kurzfristig zusammenzuführen und in einem steilen Temperaturgefälle die entstandenen Atome und Radikale unter Knüpfung von Si-Si, Si-H- und Si-C-Bindungen zu vereinigen. Dazu wählen wir folgende Versuchsbedingungen: Unter einer gekühlten Flüssigkeit befinden sich zwei Kupferelektroden und zwischen ihnen kleine bewegliche Siliciumstücke. Bei Anlegung einer Hochspannung (Transformator 2 bis 6 kV, Kapazität 0,05 μ F) treten an den Berührungsstellen der Teilchen rasch abreißende Kurzschlußfunken unter Schmelzen und Verdampfen von Silicium auf. Im Prinzip ist es die Anordnung der Svedbergschen Kolloidzerstäubungsmethode¹, nur sucht diese chemische Umsetzungen zu vermeiden, während wir, im Gegensatz dazu, sie gerade herbeiführen wollen.

Die von Svedberg angegebene Zerstäubung von Silicium in Alkoholen oder Aceton zu sehr beständigen Siliciumsolen interessierte uns zunächst als Grundlage der Zerstäubungsversuche mit Silicium. Zweifel an dem chemischen Charakter der Kolloidteilchen als elementarem Silicium lenkte unsere Aufmerksamkeit auf die Zusammensetzung derselben. Unsere Anlage gestattet, durch ein vielstündiges Funkenspiel präparative Mengen zu gewinnen. Die durch Zerstäuben von Silicium in Aceton gewonnene dunkelbraune kolloide Lösung fraktionierten wir durch Zentrifugieren und erhielten nach gründlichem Waschen und Trocknen der festen Abscheidungen: ein braunes Pulver, schwarze Flocken und aus der nach dem Eindampfen der verbliebenen Lösung entstehenden Gallerte ein dem Silicagel ähnliches Gel.

Die drei Substanzen enthielten Si, O, C und H. Als Beispiel führen wir die durchschnittliche Zusammensetzung einiger Proben des Gels an:

	Si	O	C	H
Gehalt in Proz.	32,6	30,1	32,4	4,9
Atomverhältnis	1	1,6	2,3	4,2

Offensichtlich wird die Gelstruktur durch Si-O-Si-Brücken einer Siliciumsauerstoff-Verbindung, die noch nicht auf der Stufe des Siliciumdioxys steht, gestaltet, während ihre Eigenschaften durch eine Kohlenwasserstoff-Komponente mitbedingt sind. Das Gel löst sich voll-

ständig in Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung, wird durch Ansäuern wieder ausgeflockt und gibt nach Extraktion mit Aceton unter Verlust eines Teiles des C- und H-Gehaltes einen Stoff der mittleren Zusammensetzung:

	Si	O	C	H
Gehalt in Proz.	35	41,1	19,8	4,1
Atomverhältnis	1	2,0	1,3	3,3

Das Festhaften der organischen Komponente an der in Alkali gelösten und durch Säuren wieder ausgeflockten Substanz läßt das Vorhandensein von Si-C-Bindungen vermuten.

Bei der Umsetzung organischer Halogenverbindungen mit Silicium entstehen Siliciumhalogen-Verbindungen mit Si-Si- und Si-H-Bindungen und aus Silicium und Pentan siliciumorganische Verbindungen. Über den qualitativen Nachweis solcher Umsetzungsprodukte sind die Versuche bisher noch nicht hinausgelangt. Es war uns aber auch zunächst mehr daran gelegen, an einem möglichst einfachen übersichtlichen System, wie etwa Si und SiCl_4 , in welchem in der Hochtemperaturzone nur einfache Radikale wie SiCl_3 , SiCl_2 oder SiCl und im Temperaturgefälle ihre Verknüpfung durch Si-Si-Bindungen zu erwarten ist, die Wirkungsweise der Methode zu erkennen. Aus einer nach 15-stdg. Funkenübergang zwischen Siliciumteilchen in SiCl_4 entstehenden dunkelbraunen Lösung erhält man durch Abzentrifugieren des Siliciumschlammes und Abdestillieren des nicht umgesetzten SiCl_4 ein schwarz-rotes, in dünner Schicht klares, weiches Pech. Erhitzen auf 100° macht es dünnflüssig. Eine wochenlang äußerst vorsichtig durchgeführte Destillation trennte das Reaktionsprodukt in Fraktionen von Siliciumchloriden mit verschiedener Si-Si-Kettenlänge. Die letzte Fraktion geht bei 200–215° ($\sim$ 0,1 mm Druck) über und besteht der Analyse* nach aus $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$.

Über 220° zersetzt sich der undestillierbare Rückstand im Destillationskolben unter Disproportionierung zu niederen Chloriden und hochpolymeren Chloriden, die beim längeren Erhitzen bis 270° schließlich in eine gelbe, spröde, schaumige Masse übergehen, welche in ihren Eigenschaften dem Silicium-Monochlorid von Schwarz und Gregor² ähnlich ist.

In der Arbeit von Schwarz und Meckbach³ über höhere Siliciumchloride stehen einige Ergebnisse

* Die Analysenwerte teilen wir in einer ausführlichen Veröffentlichung mit, in der auch eingehender auf die Arbeiten von Troost u. Hautefeuille, Besson u. Fournier, Martin u. Schwarz eingegangen werden soll.

² R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 395 [1939].

³ R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. 232, 241 [1937].

¹ The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Verlag Th. Steinkopff 1922.

nicht im Einklang mit unseren Erfahrungen. Nach ihren Angaben destilliert aus einem Gemisch höherer Siliciumchloride, die sie aus SiCl_4 in einem kalt-warmen Rohr erhielten, bei 215° im Vakuum ein Siliciumchlorid der Zusammensetzung $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ über. Unter diesen Temperaturbedingungen erhalten wir aus unserem Chloridgemisch allerdings nur bei äußerst vorsichtigem langsamem Destillieren als letzte Fraktion $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$, welches bei Zimmertemperatur ölig-flüssig ist. Wir finden hier eine Grenze der destillierbaren Siliciumchloride. Bei geringfügigem Überschreiten dieser Temperatur treten bereits Zersetzungsprodukte in Form flüchtiger Chloride auf. Es kann sehr leicht unbemerkt bleiben, daß die beim Erhitzen des Chloridgemisches im Vakuum sich bildenden Blasen unter Bildung kaum erkennbarer Tröpfchen zerplatzen, die in die Vorlage übergehen und damit eine Destillation vortäuschen. Die zu einem Öl gesammelten Tröpfchen hatten bei uns eine Zusammensetzung, die auf eine Kettenlänge von etwa 10 Silicium-Atomen hinwies. Es handelt sich dabei aber nachweisbar um ein Gemisch. Die Pseudodestillation war durch eine geringfügige Änderung des Destillationskölbchens vermeidbar.

Die Methode der Hochspannungsfunken unter Flüssigkeiten dürfte für chemische Synthesen unter extremen Temperaturbedingungen recht allgemein anwendbar sein, da man die meisten leitenden und sogar nichtleitende Stoffe unter den verschiedensten Flüssigkeiten schmelzen und verdampfen kann.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma RIG Rosenthal-Isolatoren GmbH, Selb (Oberfranken), welche uns die Kondensatoren kostenlos zur Verfügung stellte, für die großzügig gewährte Unterstützung der Arbeit sehr dankbar.

Lithiumhaltige Siloxenderivate

Von Hans Kautsky, Gerhard Fritz
und Hans Richter

Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg
(Z. Naturforsch. **9b**, 236–237 [1954]; eingeg. am 19. Febr. 1954)

Der Versuch, die Reaktion

zur Alkylierung oder Arylierung des Siloxens

anzuwenden, führte zu einem unerwarteten Ergebnis: Gleichzeitig mit der Substitution von H-Atomen der SiH-Bindungen durch Kohlenwasserstoff-Reste oder vielleicht auch infolge davon treten an die Stelle von Wasserstoffatomen auch Lithiumatome ein. Es entstehen feste, intensiv farbige Siloxen-Derivate, Alkyl- oder Aryl-Li-Siloxene, in denen, unabhängig vom Substitutionsgrad, annähernd gleichviel R und Li gebunden ist. Es handelt sich um Oberflächen-Verbindungen des Typs

wobei m und n bis zu 3 ansteigen können. Sie bilden sich aus Siloxen und Li-Alkylen oder Li-Arylen in ätherischer Lösung.

Zwei Beispiele:

R bedeutet in den beiden Formeln C_3H_7 .

Mit diesen Substanzen sind zum erstenmal definierte Silicium-Verbindungen, die neben anderen Liganden Alkalimetall direkt an Silicium gebunden enthalten, dargestellt und bestimmt worden. Als nicht isolierte Zwischenprodukte hat man farbige Alkalimetallsilyle schon beobachtet³.

Die Verhältniszahlen der Bestandteile Si:Li:R:H ermittelten wir analytisch. Die Analysen sind schwierig und noch nicht von der von uns erwünschten Genauigkeit. Dem Strukturvorschlag liegen folgende Tatsachen zugrunde:

1. Im Verlauf der Bildungsreaktion sind 2 verschiedene Reaktionsprodukte beobachtbar, ein farbiges Siloxen-Derivat und eine weiße Substanz, die ihren Eigenschaften nach aus LiH besteht. Etwa 2 LiR werden zur Substitution von 2 H des Siloxens durch Li und R verbraucht.

Es müßte demnach neben dem LiH auch 1 RH frei werden. Dieses ist aber noch nicht isoliert worden.

2. Der Wasserstoffwert des Siloxens ist 12H_2 pro $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$:

Der Wasserstoffwert der R-Li-Siloxene ergibt sich unabhängig vom Substitutionsgrad zu $(12-\text{R})\text{H}_2$. Wenn die gleichzeitige Substitution durch Li und R an SiH-Bindungen stattfindet, so muß dieser Wert herauskommen. Wäre das LiR unter Beibehaltung der SiH-Bindungen

entweder in die Si-O-Si-Bindungen als >SiOLi und RSi< oder in die Si-Si-Bindungen als >SiLi und RSi< eingelagert worden, dann müßte unabhängig vom Substitutionsgrad der Wasserstoffwert 12H_2 betragen, d. h. mit dem des Siloxens übereinstimmen.

3. Die reaktionsfähigsten Stellen des Siloxens sind die SiH- und die Si-Si-Bindungen. Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche infolge Substitution des H durch R müßte die Reaktionsfähigkeit stark absinken. Das Gegenteil ist aber der Fall. Die R-Li-Siloxene entzünden sich an der Luft und brennen wie Wunderkerzen ab. Sie

¹ H. Gilman u. S. P. Massie jr., J. Amer. chem. Soc. **68**, 1128 [1946].

² H. Kautsky, Z. Naturforsch. **7b**, 174 [1952].

³ C. A. Kraus u. H. Eatough, J. Amer. chem. Soc. **55**, 5008 [1933]; C. A. Kraus u. W. K. Nelson, **56**, 195 [1934]; R. A. Benkeser u. R. G. Severson, **73**, 1424 [1951]; H. Gilman u. T. C. Wu, **73**, 4031 [1951].