

Über Silikone. XCI¹⁾

Bemerkung zur Brennbarkeit bzw. Schlagentzündlichkeit einiger (Hydrogen)-chlorsilane und ihrer Verseifungsprodukte

VON RICH. MÜLLER, HANS WITTE UND HORST BEYER

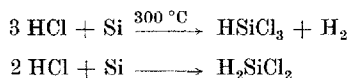
Inhaltsübersicht

Brennender H₂, ferner HSiCl₃, Si₂Cl₆ und CH₃HSiCl₂ können im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen und HSi-Gruppen-freien Methylchlorsilanen mit BrF₂CCF₂Br oder CF₃J nicht gelöscht werden. H₂SiCl₂ ist schon ohne, CH₃HSiCl₂ erst in Gegenwart von KMnO₄ usw. schlagentzündlich. Die Reibungsentzündlichkeit der Silicomesoxalsäure beruht auf einer Oxydation. Die Verbrennungsvorgänge müssen sich also je nach Substanz erheblich unterscheiden.

Nach Literaturangaben fängt Dibromsilan H₂SiBr₂ bei Berührung mit Luft Feuer²⁾; Dichlorsilan H₂SiCl₂ dagegen sei, was wir, solange es nicht durch Schlag beansprucht wird, bestätigen, ein nicht selbstentzündliches Gas³⁾.

Monochlorsilan H₃SiCl, das nach STOCK³⁾ sich zunächst sogar mit Sauerstoff nicht entzünde, habe beim Schütteln (5 cm³ H₃SiCl + 15 cm³ O₂) über Quecksilber eine heftige Explosion gegeben. STOCK nimmt an, daß durch das Schütteln des Quecksilbers örtliche Verdichtungen aufgetreten seien. Funkenbildung durch Reibungselektrizität schalte aus, da z. B. Knallgas auf diese Weise nicht gezündet werden könne.

Wir kamen mit dem Dichlorsilan (Sdp. 8,3 °C) deshalb in Berührung, weil es sich bei der Herstellung von technischem Trichlorsilan HSiCl₃ (Sdp. 31,8 °C) gleichzeitig in kleinen Mengen bildet⁴⁾



und Veranlassung zu Bränden und Explosionen gab.

1) 90. Mitteilung über Silikone von R. MÜLLER u. Mitarbeitern, s. R. MÜLLER u. S. REICHEL, Chem. Ber. **98**, 993 (1965).

2) A. STOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1739 (1917).

3) A. STOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 704 (1919).

4) H. ROTZSCHE, Z. anorg. all. Chem. **324**, 197 (1963).

Im technischen Trichlorsilan kommt SiH_4 nicht vor (s. ROTZSCHE⁴). Dieses konnte also für Selbstentzündungsvorgänge nicht verantwortlich gemacht werden. Reines Trichlorsilan ist an der Luft, solange elektrostatische Aufladung vermieden wird, nicht selbstentzündlich. Es ist auch (s. Tab. 1) nicht schlagentzündlich. Technisches, in jedem Falle noch H_2SiCl_2 -haltiges Trichlorsilan dagegen erwies sich bei unseren Versuchen häufig als schlagentzündlich. Reines Dichlorsilan war darüber hinaus an der Luft durch Schlag immer zu zünden. Wir fanden durch unsere Versuche schließlich, daß die beobachtete Schlagentzündlichkeit des technischen Trichlorsilans auf dessen Gehalt an Dichlorsilan zurückzuführen ist. Die Reinheit der Substanzen wurde gaschromatographisch nach ROTZSCHE geprüft⁴).

Zur Bestimmung der Schlagentzündbarkeit benutzten wir eine einfache Apparatur, in der Ampullen von 2 cm^3 Inhalt, in denen die Substanzen eingeschlossen waren, auf einer Eisenplatte durch ein aus einer Höhe von 1 m herabfallendes Eisengewicht von 2 kg zertrümmert wurden. Die Empfindlichkeit der Prüfung konnte dadurch gesteigert werden, daß man um die Ampulle in dünner Schicht Kaliumpermanganat streute. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1
Zündversuche an HSiCl_3 - H_2SiCl_2 -Gemischen bei Beanspruchung durch Schlag

Versuch Nr.	Zahl der Versuche	% HSiCl_3	% H_2SiCl_2	KMnO_4	Zündung
1	3	—	100	ohne	ja
2	3	50	50	ohne	ja
3	3	75	25	ohne	ja
4	6	94	6	ohne	nein
5	6	94	6	mit	ja
6	6	96,5	3,5	mit	ja
7	10	100,0	—	mit	nein

Zum Vergleich wurde auch das Methylhydrogendichlorsilan $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ auf Schlagentzündlichkeit untersucht. In der Literatur⁵) findet sich die Angabe, daß sich dieses bei Berührung mit Mennige oder Bleidioxid sofort entzündet. Ähnlich sollen auch CuO und Ag_2O wirken. Ohne zündende Wirkung seien dagegen CrO_3 , KMnO_4 und Na_2O_2 . Wir haben die Versuche mit dem $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ wie beim Siliciumchloroform durchgeführt und festgestellt, daß es in reiner Form nicht schlagentzündlich ist; dagegen trat Entzündung

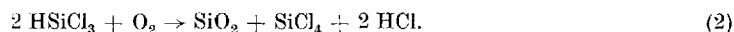
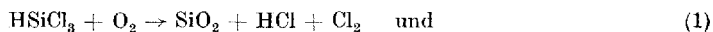
⁵) Chem. Ind. 14, 16 (1962).

in Gegenwart von Mennige und auch von Kaliumpermanganat bei Beanspruchung durch Schlag auf (s. Tab. 2). Die Reinheit des Methylhydrogendichlorsilans wurde gaschromatographisch nach ROTZSCHE⁶⁾ geprüft.

Tabelle 2
Zündversuche an $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ bei Beanspruchung durch Schlag

Versuch Nr.	Zahl der Versuche	% Methylhydrogen- dichlorsilan	Zusätze	Zündung
1	5	100	—	nein
2	3	100	KMnO_4	ja
3	4	100	Pb_3O_4	ja
4	4	100	PbO	nein

Über den Ablauf der Verbrennung des Trichlorsilans in Luft sind in der Literatur zwei abweichende Angaben gemacht worden^{7) 8)}.



Um zwischen beiden Ansichten entscheiden zu können, wurde HSiCl_3 in einer Porzellanschale verbrannt und die sich bildenden Umsetzungsprodukte mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt. Neben Kieselsäure konnte Salzsäure titrimetrisch nachgewiesen werden. Die Prüfung auf Chlor mit Jodkalium-Stärke fiel positiv aus.

Danach ist (1) als gesichert anzusehen.

Wir waren geneigt, den Verbrennungsvorgang des Trichlorsilans auch als einen Radikalkettenmechanismus zu betrachten, wie er für die Kohlenwasserstoffe angenommen wird⁹⁾. Weil die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen — so glaubt man — ein solcher Radikalkettenvorgang ist, kann man diese durch solche Stoffe unterbinden, die leicht in die Kette abbrechende Radikale zerfallen (CCl_4 , CF_3Br , $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ usw.). Darauf beruht die Verwendung dieser Substanzen als Feuerlöschmittel¹⁰⁾. CF_3Br und $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ können dabei als die wirksamsten gelten.

Während nun ein Kohlenwasserstoffbrand durch sehr kleine Mengen dieser Fluorbromalkane in Bruchteilen von Sekunden gelöscht werden kann,

⁶⁾ H. ROTZSCHE, Z. anorg. allg. Chem. **328**, 79 (1964).

⁷⁾ Finn. P. 26331 v. 11. 7. 1950, Chem. Zbl. 1328 (1954).

⁸⁾ K. A. HOFMANN, 15. Aufl., Anorg. Chemie, Braunschweig, 1955, S. 396.

⁹⁾ F. KLAGES Lehrb. der org. Chemie II, Berlin, 1954, S. 238.

¹⁰⁾ A. B. GUISE, Ind. Engng. Chem. **51**, Nov., 64 A (1959).

war z. B. Tetrafluordibromäthan zu unserer Verwunderung gegenüber Trichlorsilanbränden wirkungslos. Wir glaubten, dieses Versagen beruhe darauf, daß die Flamme des brennenden Trichlorsilans nicht heiß genug wäre, die verwendeten Fluorbromalkane in Radikale zu spalten. Vergleichbare Messungen ergaben tatsächlich, daß die Temperatur einer Trichlorsilanflamme niedriger als die einer Benzolflamme ist. Es wurden z. B. 320 °C für HSiCl_3 und 470 °C für Benzol gefunden.

Wir versuchten aus diesen Überlegungen heraus deshalb zur Löschung von brennendem Trichlorsilan eine solche Substanz zu benutzen, die schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur als die obigen in Radikale zerfällt. Aus Trifluorjodmethan CF_3J wird schon bei Zimmertemperatur im Licht Jod abgespalten. Aber auch dieses offenbar sehr leicht radikalisch zerfallende Produkt vermochte Trichlorsilanbrände im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffbränden nicht zu löschen.

Wir untersuchten deshalb noch, ob sich brennender Wasserstoff mit obigen Mitteln löschen ließe, da der Wasserstoff des Trichlorsilans u. U. in dessen Flamme eine bedeutende Rolle spielen könnte. Es ergab sich, daß die genannten Mittel bei einer Wasserstoffflamme nicht die geringste Löschwirkung zeigten. Die Aktivität der aus den obigen Substanzen abgespaltenen Radikale reicht also nicht aus, die Verbrennungsvorgänge in einer Wasserstoffflamme zu unterbrechen.

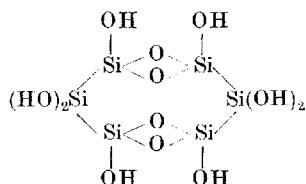
Damit zusammenhängend erschien es auch verständlich, daß brennendes Methylhydrogendichlorsilan $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ mit Fluorbromalkanen nicht zu löschen war.

Wenn man dem Wasserstoff im Trichlorsilan und Methylhydrogendichlorsilan eine solche bedeutsame Rolle beimißt, müßte es demnach dann doch möglich sein, ein brennbares, keinen Wasserstoff enthaltendes Chlorsilan wie Hexachlordisilan Si_2Cl_6 mit obigen Substanzen zu löschen. Brennendes Si_2Cl_6 ließ sich aber nicht mit obigen Halogenfluoralkanen löschen*). Damit ist erwiesen, daß der Wasserstoffgehalt im Trichlorsilan und im Methylhydrogendichlorsilan die Nichtlöslichkeit dieser brennenden Substanzen nicht erklärt.

Wir stellten dagegen fest, daß brennende Chlorsilane, die eine oder mehrere Methylgruppen enthalten, im übrigen aber frei von H—Si-Bindungen sind, wie z. B. Methyltrichlorsilan CH_3SiCl_3 , Dimethyldichlorsilan $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und Trimethylchlorsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ sich sehr gut mit dem Tetrafluordibromäthan löschen ließen.

*) HSiCl_3 ist an heißen Gegenständen leicht „rückzündlich“, Si_2Cl_6 dagegen wegen seiner schweren Entzündbarkeit nicht. Man kann die fehlende Löschwirkung also auch nicht beim HSiCl_3 auf eine Täuschung durch eingetretene „Rückzündung“ zurückführen.

Schließlich interessierte uns, ob etwa Verseifungsprodukte im technischen Trichlorsilan möglicherweise ebenfalls vorkommender höherer Chlorasilane, wie etwa Oktachlortrisilan, Si_3Cl_8 , bei oben genannten ungewollten Bränden eine Rolle als Zündquelle spielten. Das Verseifungsprodukt des Si_3Cl_8 ist die sogenannte Silicomesoxalsäure, für die MARTIN¹¹⁾ eine Formel aufstellte, bei der er von der allerdings unbewiesenen Annahme ausging, es handele sich um ein Dimerisationsprodukt.



Wahrscheinlich ist die Verbindung aber polymer.

Sie ist bekanntlich beim Reiben entzündlich. Man kann dieses Verhalten als Vorlesungsversuch in der Weise sehr eindrucksvoll vorführen, daß man Reagenzgläser zu etwa $4/5$ in Oktachlortrisilan taucht und sie mit dem verschmolzenen Boden nach oben über Nacht so der Luftfeuchtigkeit aussetzt, daß sie sich nirgends mit der sich an der Außenwand durch Hydrolyse bildenden, weißen, festen Schicht von Silicomesoxalsäure an einem anderen Gegenstand reiben können. Nimmt man sie nun vorsichtig an dem unpräparierten Ende auf, und wischt man über die Schicht gebildeter Silicomesoxalsäure mit einem Schwamm, so flammt diese wie Schießpulver auf.

Wir wünschten festzustellen, ob dieses Abflammen etwa eine spontane Zersetzung ohne Mitwirkung von Sauerstoff oder eine Verbrennung mit Sauerstoff sei. Infolgedessen nahmen wir die Beanspruchung der Silicomesoxalsäureschicht durch Reiben in einem Manipulationskasten im Stickstoffstrom vor. Es war keine Entflammung zu erzielen, obwohl dieselben Präparate beim anschließenden Reiben an der Luft sofort abflamten. Damit ist bewiesen, daß der Entflammungsvorgang der Silicomesoxalsäure eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft ist.

Das stimmt mit den Angaben von KAUTSKY¹²⁾ überein, der beschrieb, daß die noch mehr mit Si—Si-Bindungen und zahlreichen HO-Gruppen überlastete, aus Siloxen hergestellte Verbindung Hexa(oxo-oxy)cyclohexasilan bei Ausschluß von Sauerstoff beständig sei, bei Luftzutritt aber heftig explodiere und das Aufbewahrungsgefäß selbst dann zertrümmere, wenn es offen sei.

¹¹⁾ G. MARTIN, J. chem. Soc. London **107**, 1043 (1915).

¹²⁾ H. KAUTSKY u. H. THIELE, Z. anorg. allg. Chem. **173**, 115 (1928).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man ein weitgehend von Dichlorsilan ($< 0,2\%$) befreites Trichlorsilan an sich auch an der Luft ziemlich gefahrlos handhaben kann. Enthält es größere Mengen Dichlorsilan, sind an der Luft Belastungen durch Schlag oder Stoß zu vermeiden. Wegen möglicher elektrostatischer Aufladungen und dadurch ausgelöster Entzündungen ist es aber doch zweckmäßig, beim Umgang auch mit reinem Trichlorsilan Luft völlig auszuschließen.

Aus den Versuchen muß der Schluß gezogen werden, daß je nach Substanz Verbrennungsvorgänge in offenbar ganz verschiedener Weise ablaufen können, wobei die Unterschiede zwischen brennendem H_2 , CH_3HSiCl_2 und Si_2Cl_6 einerseits und CH_3SiCl_3 andererseits am auffälligsten sind.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1964.