

Über eine Verbindung des Silizium(IV)-fluorids mit Dimethylsulfoxyd

Von

V. Gutmann und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. August 1959)

Darstellung, Eigenschaften und Infrarotspektrum einer Koordinationsverbindung von Silizium(IV)-fluorid mit Dimethylsulfoxyd werden beschrieben.

Seit langem ist bekannt, daß im Hexafluorosilikat-ion das Silizium die Koordinationszahl 6 besitzt. Des weiteren wurden mehrere Koordinationsverbindungen des Silizium(IV)-fluorids mit Stickstoffverbindungen gefunden, in denen ebenfalls Silizium die Koordinationszahl 6 erreicht, wie der Vergleich der Infrarotspektren von Natriumhexafluorosilikat mit $\text{SiF}_4 \cdot (\text{NH}_3)_2$ und $\text{SiF}_4 \cdot [\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]_2$ zeigt¹. Dhar, Doron und Kirschner² haben festgestellt, daß in der Verbindung $\text{Si}(\text{acac})_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ (acac = Acetylaceton) das Kation $\text{D,L-}[\text{Si}(\text{acac})_3]^+$ in seine optischen Enantiomeren zerlegt werden kann. Dies läßt darauf schließen, daß die Carbonylsauerstoffe des Acetylacetons je zwei Positionen im Komplex besetzen und dadurch zu einer asymmetrischen oktaedrischen Konfiguration führen.

Verbindungen des Silizium(IV)-fluorids, in denen Sauerstoff oder Schwefel als Donor zur Erreichung der Koordinationszahl 6 fungiert, sind bis jetzt mit Sicherheit nicht bekannt. Schmeißer und Jenkner³ nehmen bei der Bildung von Dioxan aus Äthylenoxyd und Silizium(IV)-

¹ T. S. Piper und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

² S. K. Dhar, V. Doron und St. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 753 (1958).

³ M. Schmeißer und H. Jenkner, Z. Naturf. **7 b**, 583 (1952).

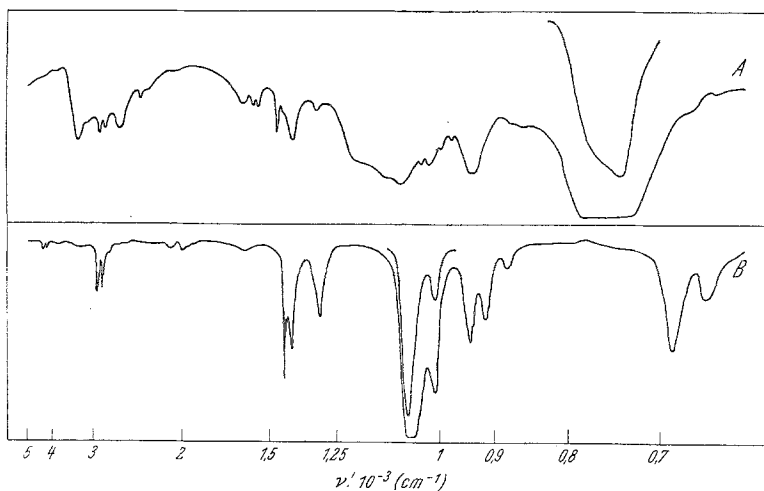


Abb. 1. Infrarot-spektrn von: A: $\text{SiF}_4[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Festkörpereaufnahme in KBr)
 B: $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$ in CCl_4 (2–10 μ) und CS_2 (10–16 μ)

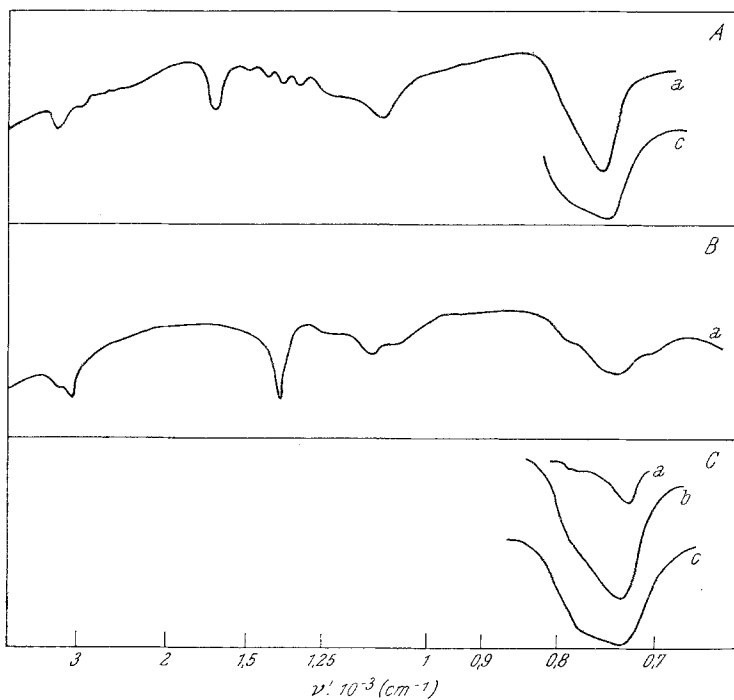


Abb. 2. Infrarot-spektrn von: A: $\text{SiF}_4[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Festkörpereaufnahme in KJ)
 B: $\text{SiF}_4(\text{NH}_2)_2$ (Festkörpereaufnahme in KJ)
 C: Na_2SiF_6 (Festkörpereaufnahme in KJ)

fluorid die intermediäre Bildung einer Koordinationsverbindung an, die allerdings nicht isoliert werden kann.

Im Verlaufe von Untersuchungen mit Dimethylsulfoxyd⁴ wurde beobachtet, daß beim Einleiten von Silizium(IV)-fluorid ein weißer Niederschlag ausfällt, welcher nach entsprechender Reinigung die Zusammensetzung $\text{SiF}_4 \cdot [\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_2$ aufweist.

Die Verbindung läßt sich im N_2 -Strom unter Normaldruck bei 107 bis 111° C sublimieren und scheidet sich dann in feinkristalliner, krustiger Form ab. Partielle Zersetzung konnte nur dann beobachtet werden, wenn die Temperatur im Sublimationsrohr wesentlich über der Sublimationstemperatur lag.

Zur Klärung der Konstitution wurde das Infrarot-spektrum der Verbindung aufgenommen und einerseits mit dem IR-Spektrum des Dimethylsulfoxyds (Abb. 1) und andererseits mit den IR-Spektren von Na_2SiF_6 , $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ und $\text{SiF}_4(\text{DMF})_2$ verglichen* (Abb. 2).

Im Spektrum der Verbindung tritt zwischen $\nu' = 715 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu' = 759 \text{ cm}^{-1}$ eine intensive Bande mit einem Maximum bei $\nu' = 741 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die gleiche Bande fanden *Miller* und *Wilkins*⁵ für Na_2SiF_6 und *Piper* und *Rochow*¹ für $\text{SiF}_4 \cdot (\text{DMF})_2$ und $\text{SiF}_4 \cdot (\text{NH}_3)_2$, so daß auf eine oktaedrische Anordnung geschlossen werden kann.

Eine eindeutige Entscheidung, ob der Sauerstoff oder der Schwefel des Dimethylsulfoxydes als Elektronendonator fungiert, ist auf Grund der geringen Verschiebungen der C—S- und S—O-Frequenzen nicht zu treffen; es ist aber anzunehmen, daß, ähnlich wie in der Verbindung $\text{Cl}_5\text{SbOS}(\text{CH}_3)_2$ ⁶ die Komplexbildung über den Sauerstoff erfolgt.

Experimenteller Teil

Silizium(IV)-fluorid: SiF_4 wurde aus Na_2SiF_6 und konz. H_2SO_4 dargestellt. Um die Bildung des unerwünschten HF zu unterdrücken, wurde das Na_2SiF_6 mit Glaswolle vermischt und das austretende SiF_4 durch ein mit Glaswolle beschicktes und auf 150° C erhitztes Rohr geleitet. Die letzten Spuren von HF wurden in zwei Ausfriergefäßen, die mit $\text{CO}_2/\text{Aceton}$ auf —70° C gekühlt waren, entfernt.

Die Umsetzung von Dimethylsulfoxyd mit SiF_4 wurde in benzol. Lösung vorgenommen. Dazu wurde durch die benzol. Dimethylsulfoxydlösung gereinigtes SiF_4 bei Zimmertemp. geleitet. Unter schwacher Wärmeentwicklung bildet sich quantitativ die weiße Additionsverbindung. Diese wurde unter trockenem N_2 (Trockenkammer) von der überstehenden klaren Lösung filtriert, dreimal mit absol. Benzol gewaschen und über P_2O_5 und Paraffin im Vak. getrocknet. Unabhängig von den angewendeten Mengenverhältnissen

⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Z. analyt. Chem., im Druck.

⁵ F. A. Miller und C. A. Wilkins, Anal. Chem. **24**, 1253 (1952).

⁶ I. Lindqvist, Abstr. Int. Conf. Coord. Chem. [London] 1959.

* DMF = Dimethylformamid.

$\text{SiF}_4 : (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ erhielten wir immer eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{SiF}_4 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2$.

Analysenergebnisse: Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach den gebräuchlichen Methoden der Elementaranalyse bestimmt. Zur Fluoranalyse wurde die Verbindung mit 0,1 n NaOH bei 60—80° hydrolysiert und die verbrauchte Natronlauge mit 0,1 n H_2SO_4 zurückgenommen.

Der Schwefelgehalt wurde durch Verbrennen der Probe in der Sauerstoffflasche nach *Schöniger*⁷ bestimmt.

$\text{SiF}_4 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2$. Ber. C 18,44, H 4,65, F 29,25, S 24,69.
Gef. C 18,60, H 4,32, F 29,0, S 24,45.

Aufnahmetechnik: Die Infrarotspektren wurden mit einem Doppelstrahlenspektrophotometer Perkin-Elmer 21 mit NaCl-Prisma aufgenommen. Der feste Komplex als KBr-Preßling, Dimethylsulfoxyd gelöst in CCl_4 (2—10 μ) und CS_2 (10—16 μ) bei einer Schichtdicke von 78 μ .

Wir danken den Österreichischen Stickstoffwerken, A. G., Linz/Donau, aufrichtig für die Unterstützung der Untersuchung und Herrn Dipl. Chem. St. Hölzel für die Durchführung der infrarotspektrographischen Untersuchung.

⁷ W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1956, 869.