

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd, 2. Mitt.:¹

Das Verhalten einiger Siliciumverbindungen

Von

V. Gutmann, P. Heilmayer und G. Schöber

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

(Eingegangen am 10. Januar 1961)

Es wird das polarographische Verhalten einiger Siliciumverbindungen in Dimethylsulfoxyd beschrieben und als Erklärung des Entladungsvorganges eine Dissoziation der Si-Verbindungen im inhomogenen Feld der Tropfelektrode angenommen.

Silicium ist eines der wenigen Elemente, dessen direkte polarographische Erfassung bisher nicht geglückt ist, da sich die Bemühungen in erster Linie auf wäßrige Lösungen beschränkten. Nur *Abrahamson* und *Reynolds*² haben in wasserfreiem Pyridin bei verschiedenen Organochlorosilanen Wellen erhalten, welche jedoch der gleichzeitig einsetzenden katalytischen Wasserstoffentwicklung zugeordnet wurden.

Die in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd (DMSO)¹ bei verschiedenen Siliciumverbindungen auftretenden zwei Wellen unterschiedlicher Steilheit wurden nun näher untersucht, wobei folgende Depolarisatoren verwendet wurden: Silicium(IV)-fluoridbis(dimethylsulfoxyd)³, Äthyltrichlorsilan⁴, Phenyltrichlorsilan⁵, Diphenyldichlorsilan⁶ und Silicium(IV)-fluoridammoniakat^{7, 8}.

¹ 1. Mitt.: V. Gutmann und G. Schöber, Z. analyt. Chem. **171**, 339 (1959).

² E. A. Abrahamson und C. A. Reynolds, Anal. Chem. **24**, 1827 (1952).

³ V. Gutmann und K. Utvary, Mh. Chem. **90**, 706 (1959).

⁴ F. S. Kipping, J. Chem. Soc. [London] **91**, 209 (1907).

⁵ F. S. Kipping, J. Chem. Soc. [London] **101**, 2108 (1912).

⁶ L. H. Sommer und F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 485 (1946).

⁷ W. G. Miater, Amer. Chem. J. **2**, 153 (1881).

⁸ D. B. Miller und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4998 (1955).

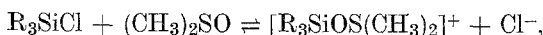
Dimethylsulfoxyd wurde durch dreimalige fraktionierte Destillation im Vak. gereinigt¹; als Leitsalze wurden entweder Tetraäthylammoniumperchlorat oder Tetraäthylammoniumnitrat bei $c \sim 0,1$ Mol/l verwendet¹. Die Untersuchungen erfolgten in der vor kurzem beschriebenen Versuchsanordnung⁹ mit wäßriger Gegenelektrode⁹.

Millimolare Lösungen von $\text{SiF}_4(\text{DMSO})_2^3$ ergeben zwei gut vermeßbare Wellen bei $-0,52$ V bzw. $-1,09$ V gegen die wäßrige, gesättigte Kalomелеlektrode; ihre logarithmische Analyse zeigt einen irreversiblen Elektrodenvorgang an. Bei $c < 3 \cdot 10^{-4}$ sind die Wellen nur ungenau vermeßbar, bei $c \sim 3 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ ist die *Ilkovič*-Beziehung erfüllt. Bei höherer Konzentration tritt ein Maximum auf. Die günstigste Tropfzeit liegt bei etwa 7 sec (im stromlosen Zustand).

Äthyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan und Diphenyldichlorsilan zeigen ein ähnliches polarographisches Verhalten; die Kurven weisen zwar einen etwas unruhigen Grenzstrom auf, welcher jedoch die Ausmeßbarkeit nicht beeinträchtigt. Die Halbwellenpotentiale sind dieselben wie beim Silicium(IV)-fluorid-solvat, die günstigste Tropfzeit beträgt 4 sec (im stromlosen Zustand). In dem zur Verfügung stehenden Potentialbereich ($-0,2$ V bis $-2,74$ V) tritt bei den Phenylchlorsilanen keine dem Phenylrest zuzuordnende Welle auf.

Auch das Silicium(IV)-fluoridammoniakat gibt dieselben beiden Stufen, welche allerdings sehr schlecht ausgebildet sind. Bei Zutritt von Feuchtigkeit wird das Ammoniakat hydrolysiert, was durch Vermessung der dabei auftretenden Ammoniumwelle¹ polarographisch erfaßt werden kann. Dadurch ergeben sich einige analytische Möglichkeiten, wie Reinheits- und Homogenitätsprüfung der Substanz, Bestimmung des Wassergehaltes des Solvens oder Bestimmung des Wassergehaltes einer gelösten dritten Substanz, sofern der Blindwert (= Wassergehalt des Solvens) abgezogen wird. Schließlich kann durch die Zeitabhängigkeit des Grenzstromes der Ammoniumwelle auch die Kinetik der Hydrolysenreaktion erfaßt werden.

Es ist unwahrscheinlich, daß die untersuchten Siliciumverbindungen durch Reaktion mit dem Solvens Ionen bilden, z. B.



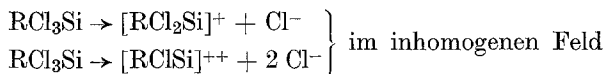
da die Leitfähigkeiten der Lösungen ohne Leitsalz in derselben Größenordnung liegen wie im reinen Lösungsmittel; ihre geringfügige Änderung mit der Zeit dürfte durch eine praktisch unvermeidbare Hydrolysenreaktion zu erklären sein. Außerdem müßte die Ionenbildung durch Reaktion mit dem Lösungsmittel als langsamster und damit die Geschwindigkeit bestimmender Teilschritt der Elektrodenreaktion die Höhe des Grenzstromes der Stufen regeln, während tatsächlich die Kriterien für durch Diffusion kontrollierten Grenzstrom erfüllt sind.

Unwahrscheinlich ist auch, daß die Organochlorsilane auf ähnliche Art wie die Alkylhalogenide polarographisch reduziert werden. Nach *Stracke*¹⁰ geben CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 polarographische Wellen, welche auf die Reduktion der Halogenatome zurückgeführt werden und

⁹ V. Gutmann und G. Schöber, *Mh. Chem.* **88**, 206 (1957).

¹⁰ Ref. in *M. v. Stackelberg*; Polarographische Arbeitsmethoden, Walter de Gruyter und Co., Berlin 1950.

infolge der sehr unterschiedlichen C—X-Bindungsenergien der Alkylhalogenide stark voneinander verschieden sind. Im vorliegenden Falle sind die Halbwellenpotentiale der untersuchten Verbindungen gleich. Eine Kompensation der Unterschiede durch stark verschiedene Solvationsenergien der einzelnen Siliciumverbindungen ist unwahrscheinlich. Wahrscheinlich ist hingegen eine Sprengung der Si—X-Bindung im äußerst inhomogenen Feld der Tropfelektrode. Bei einer Dissoziation, wie



würden Kationen entstehen, welche die Ursache der Reduktionswellen sein können. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß die beiden Wellen auch nach Einbeziehung korrigierter Kapillarkonstanten nur ungefähr gleich hoch sind, da $[\text{RCl}_2\text{Si}]^+$ und $[\text{RClSi}]^{++}$ verschiedene Diffusionskoeffizienten besitzen.

Die logarithmische Feststellung der Zahl der bei der Reduktion verbrauchten Elektronen ist nicht möglich, da die Wellen irreversibel sind, so daß nur das Produkt aus Elektronenzahl und Durchtrittsfaktor erhalten wird. Auch aus der *Ilkovič*-Gleichung ist n wegen Unkenntnis der Diffusionskoeffizienten nicht berechenbar. Daher wurde zur Bestimmung von n nach einer Idee von *Stromberg* und *Markatschewa*¹¹ die polarographische Anordnung als Elektrolyseneinrichtung verwendet. Wenn man geringe Volumina äußerst verdünnter Lösungen längere Zeit hindurch polarographiert, wird sich der Diffusionsstrom verringern, da mehr Substanz bei der Reduktion verbraucht als nachgeliefert wird. Aus der Formel¹¹

$$\lg \frac{i_0}{i} = \frac{t \cdot i_0}{2,3 \cdot n \cdot F \cdot V \cdot c_0}$$

mit i_0 . . . Grenzstrom bei $t = 0$

i . . . Grenzstrom zur Zeit t

n . . . Elektronenzahl

F . . . Faraday-Konstante

V . . . Volumen der Lösung (in ml)

c_0 . . . Depolarisatorkonzentration

folgt

$$n = \frac{t \cdot i_0}{2,3 \cdot F \cdot V \cdot c_0 \cdot \lg \frac{i_0}{i}}$$

Als Arbeitspotential wurde eine dem Grenzstrom entsprechende Spannung gewählt und bei Beginn des Absinkens $t = 0$ gesetzt. Bei der ersten Welle wurden n -Werte zwischen 0,86 bis 0,94, also etwa 1 gefunden. Bei einem dem Grenzstrom der 2. Welle entsprechenden Potential ergaben

¹¹ *A. G. Stromberg* und *T. M. Markatschewa*, J. phys. Chem. [russ.] **28**, 671 (1954); ref. in *Leibold* „Polarographische Berichte“ **2**, 449 (1954).

sich für beide Elektrodenvorgänge zusammen $n = 1,84$ bis $1,88$, also etwa 2. Daraus lassen sich nach der *Ilkovič*-Gleichung Diffusionskoeffizienten berechnen, welche für jeden der Si-Körper verschieden sind.

Wenn ein Zerreißen der Si—Cl-Bindung an der Tropfenoberfläche stattfindet, muß eine Wanderung von Neutralkolekeln in der Diffusionschicht erfolgen; die Stufenhöhe ist von der Leitsalzkonzentration unabhängig. Trotz der sehr unterschiedlichen Bindungsenergien von Si—X bei den untersuchten Verbindungen sind die Halbwellenpotentiale jeweils praktisch gleich: sie dürften demnach nicht die Dissoziationspotentiale darstellen, welche bei einem tieferen Potentialwert liegen und ausreichen, um die erste bzw. zweite Si—X-Bindung auch bei Substanzen mit hoher Bindungsenergie praktisch momentan zu sprengen. Die Halbwellenpotentiale von $-0,52$ V bzw. $-1,09$ V würden dann nur den Abscheidungen von $[\text{RCl}_2\text{Si}]^+$ bzw. $[\text{RClSi}]^{++}$ entsprechen; konstitutionelle Verschiedenheiten wirken sich nicht in den Halbwellenpotentialen aus.

Eine weitere Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus ist folgende Beobachtung: Bei Trichlorsilanen wird unmittelbar vor dem Leitsalzanstieg bei $-2,70$ V eine dritte Welle gefunden, welche der Dissoziation



entsprechen könnte. Diese Welle ist beim Diphenyldichlorsilan praktisch nicht mehr vorhanden (die Resthöhe könnte auf Verunreinigung an RCl_3Si zurückzuführen sein, da auch die sorgfältigste Fraktionierung keine polarographisch reinen Organochlorosilane liefert).

Die polarographische Untersuchung von Silicium(IV)-fluoridbis-(dimethylsulfoxyd) sowie Silicium(IV)-fluoridammoniakat mit höchsten Galvanometerempfindlichkeiten sowie die Anwendung der Derivativpolarographie ergaben außer den bereits gefundenen Wellen im ersten Falle vier, im zweiten acht weitere Wellen, deren Grenzströme teilweise kinetisch bedingt sind. Die weiteren Wellen können durch das Vorliegen von Spuren folgender Formen bedingt sein:

A. $\text{SiF}_4(\text{DMSO})_2$:

1 A $\text{SiF}_4 \cdot \text{DMSO}$	2 weitere Wellen
2 A SiF_4	2 weitere Wellen

B. $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$:

1 B $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$	2 Wellen
2 B SiF_4	2 Wellen
↓ + DMSO	
3 B $\text{SiF}_4 \cdot \text{DMSO}$	2 Wellen
↓ + DMSO	
4 B $\text{SiF}_4 \cdot (\text{DMSO})_2$	2 Wellen

Damit stimmt überein, daß die Wellen 2 A und 2 B, 3 B und 1 A sowie 4 B mit den Grundwellen von $\text{SiF}_4(\text{DMSO})_2$ ident sind.

Bei allen untersuchten Elektrodenvorgängen erfolgt jeweils eine 1-Elektronenreduktion. Ein derartiger Mechanismus wurde von *Heyrovsky*¹² auch beim Zink, mit Hilfe der oszillographischen Polarographie, nachgewiesen: $\text{Zn}^{++} + e^- \rightarrow \text{Zn}^+$; $\text{Zn}^+ + e^- \rightarrow \text{Zn}$.

Die polarographischen Messungen wurden mit einem PO 4-Gerät der Firma Radiometer, Kopenhagen, bei konstanter Temperatur, die Leitfähigkeitsmessungen mit einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke mit dazu gelieferter Zelle durchgeführt. Die Elektrolysenversuche erfolgten gegen Bodenquecksilber in einer konventionellen polarographischen Zelle mit eingeschmolzenem Platinstift.

Als Kriterien zur Erkennung der Art des Grenzstromes dienen¹³⁻¹⁶:

1. Durch Diffusion bedingt $i_D \sim \sqrt{h}$ h ... Höhe des Niveaugefäßes
2. Durch Adsorption bedingt $i_D \sim h$
3. kinetisch bedingt $i_D \sim h^\circ$, d. h. invariant.

Beim Auftragen der Kurven sind die h -Werte infolge der Erscheinung des Rückdruckes zu korrigieren. In wäßriger Lösung erreicht man dies mit genügender Näherung durch Subtraktion des Ausdruckes

$$\frac{3,1}{[m \cdot t]^{1/2}}$$

vom h -Wert. Bei nicht-wäßrigen Lösungen ist dies nicht zulässig, wie im folgenden kurz gezeigt wird:

Die Ausströmgeschwindigkeit des Quecksilbers aus der Kapillare regelt sich nach dem Gesetz von *Hagen-Poiseuille*:

$$V = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot p \cdot t}{8l \cdot \eta}$$

V ... Volumen

R ... Kapillarradius

p ... Druck, bedingt durch Höhe des Niveaugefäßes

t ... Zeit

l ... Kapillarlänge

η ... Viskosität des Quecksilbers

d ... Dichte des Quecksilbers = $\frac{m}{V}$.

$$\text{Daraus folgt: } m = \frac{V \cdot d}{t} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot p}{8l \cdot \eta}$$

Von p ist der Druck des Tropfens auf Grund seiner Oberflächenspannung zu subtrahieren; dieser Druck wirkt als Rückdruck.

$$p_{\text{Rück.}} = \frac{2\sigma}{R}$$

¹² *J. Heyrovsky* und *R. Kalvoda*, Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Akademie-Verlag, Berlin 1960.

¹³ *D. Ilkovič*, Coll. Czech. Chem. Comm. **6**, 498 (1934).

¹⁴ *J. Maas*, Coll. Czech. Chem. Comm. **10**, 42 (1938).

¹⁵ *J. J. Lingane* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 825 (1939).

¹⁶ *M. v. Stackelberg*, *P. Klinger*, *W. Koch* und *E. Krath*, Arch. Eisenhüttenwesen **13**, 249 (1939); ref. in Chem. Zbl. **1939**, II, 3854.

Unter Annahme der kugelförmigen Gestalt eines Quecksilbertropfens

$$V = \frac{4}{3} R^3 \pi = \frac{m t}{d}$$

mit $R = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{m t}{4 \cdot \pi \cdot d} \right)^{1/3}$ ergeben sich der mittlere Radius \bar{R} und der Mittelwert des Rückdruckes \bar{p} während eines Tropfenlebens

$$\bar{R} = \frac{1}{t} \int_0^t R dt = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{m t}{4 \cdot \pi \cdot d} \right)^{1/3}$$

$$\bar{p}_{\text{Rück.}} = \frac{2\sigma}{R} = 3,31 \cdot \frac{\sigma \cdot d^{1/3}}{(m t)^{1/3}}$$

$$p_{\text{gem.}} = h \cdot g \cdot d$$

$$p_{\text{korr.}} = p_{\text{gem.}} - p_{\text{Rück.}} \cdot \frac{1}{g \cdot d}$$

$$h_{\text{korr.}} = h_{\text{gem.}} - h_{\text{Rück.}} = h_{\text{gem.}} - \frac{7,73 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma}{(m t)^{1/3}}$$

Um den Rückdruck in vorliegendem Solvens berechnen zu können, ist die Kenntnis von σ , der Oberflächenspannung Quecksilber-Dimethylsulfoxyd-Grundlösung notwendig, welche in

$$m \cdot t = \frac{2\pi \cdot r \cdot \sigma}{g}$$

m ... Ausflußmenge Quecksilber in Gramm pro sec

t ... Tropfzeit

r ... Kapillarradius

g ... Konstante der Erdbeschleunigung

enthalten ist. Aus der Messung von Tropfzeit (t) und Ausflußmenge (m) in Luft ergibt sich mit Hilfe von $\sigma_{\text{Hg-Luft}} = 465 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ der Kapillarradius. Aus der Messung in Dimethylsulfoxydgrundlösung folgt $\sigma = 121 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dieser Wert beträgt weniger als ein Drittel desjenigen in wäßriger Lösung. Um die Tropfzeit bei jedem Potential zu erhalten, wurde die Elektrokapillarkurve der Grundlösung aufgenommen. Die Versuchslösung ergibt innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Elektrokapillarkurve. Jeder Punkt der Kurve wurde als Mittelwert von 36 Tropfen berechnet.

In der DMSO-Grundlösung liegen die Korrekturen für die Höhenwerte des Niveaugefäßes bei 0,5 cm und können vernachlässigt werden. Die Halbwellenpotentiale wurden teilweise stark gedämpften Polarogrammen entnommen; um exakte, von Dämpfungsverzerrungen unabhängige Potentialwerte zu erhalten, wurde das arithmetische Mittel aus den Werten bei sonst gleichen Polarogrammen, welche in beiden Potentialrichtungen aufgenommen wurden, verwendet. Die Berechtigung dieses Verfahrens wurde an ungedämpften Kurven mit Hilfe der Maximalstromeinrichtung bewiesen. Widerstandskorrekturen und Reversibilitätsteste¹⁷ wurden sowohl auf klassischem Weg, als auch nach einer kürzlich beschriebenen Methode¹⁸ vorgenommen.

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir den Österreichischen Stickstoffwerken A. G., Linz/Donau.

¹⁷ G. Schöber, Mh. Chem. **90**, 143 (1959).

¹⁸ G. Schöber, Mh. Chem. **89**, 671 (1958).