

Das System Siliciumtetrafluorid—Trimethylamin in Lösung

Von

E. Schnell

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. August 1962)

Die Verbindung $\text{SiF}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ist in Benzol löslich und daraus in nadelförmigen Kristallen erhältlich, während $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ als in Petroläther schwer löslicher Niederschlag gewonnen werden kann. IR-Spektren beider Verbindungen werden mitgeteilt.

Die Verbindung $\text{SiF}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ wurde von *Miller*¹ beschrieben und von *Burg*² auf Grund von Messungen des Dissoziationsdruckes bei verschiedenen Temperaturen charakterisiert und bestätigt. *Wilkins* und *Grant*³ untersuchten das System Siliciumtetrafluorid—Trimethylamin und bewiesen durch Dampfdruck—Zusammensetzungs-Isothermen, Gefrierpunkts- und Dissoziationsdruckmessungen die Existenz zweier Verbindungen: $\text{SiF}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Um festzustellen, ob diese Verbindungen auch aus Lösungsmitteln hergestellt werden könnten, wie dies im Falle der Verbindungen von Siliciumtetrafluorid mit N-Heterocyclen, wie Pyridin⁴, Isochinolin⁵ und α, α' -Dipyridyl⁶ gehandhabt wurde, wurden die im folgenden mitgeteilten Versuche unternommen.

Beim Einleiten eines Überschusses von SiF_4 in eine Lösung von Trimethylamin in Petroläther fällt sofort ein dichter, weißer Niederschlag aus, der nach Filtration und Trocknen im Vak. die Zusammensetzung $\text{SiF}_4 \cdot$

¹ *N. Miller*, Nature [London] **158**, 950 (1946).

² *A. B. Burg*, „Fluorine Chemistry“, Vol. I. *J. H. Simons* (Editor). Acad. Press, New York, S. 108.

³ *C. J. Wilkins* und *D. K. Grant*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 927.

⁴ *U. Wannagat* und *R. Schwarz*, Z. allg. anorg. Chem. **277**, 73 (1954).

⁵ *E. Schnell*, Mh. Chem. **93**, 65 (1962).

⁶ *V. Gutmann*, *P. Heilmayer* und *K. Utwary*, Mh. Chem. **92**, 322 (1961).

$\cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ besitzt und in Petroläther praktisch unlöslich ist. Leitet man dagegen überschüssiges SiF_4 in eine ca. molare Lösung von Trimethylamin in Benzol, so fällt — bei absoluter Fernhaltung von Feuchtigkeit — kein Niederschlag aus. Die Lösung erwärmt sich, und beim Abkühlen kristallisieren durchsichtige, nadelförmige, bis 5 mm lange Kristalle aus, in denen das Verhältnis von Siliciumtetrafluorid zu Trimethylamin mit 1:1 festgestellt werden kann. Die Kristalle enthalten Benzol eingeschlossen, und da der Dissoziationsdruck der entstandenen Verbindung bei Zimmertemperatur relativ hoch ist³, ist das Benzol ohne Zerstörung der Verbindung im Vak. nicht entfernbar. Bei Lagerung der unter Stickstoff eingeschmolzenen Verbindung zerfallen die Kristalle bzw. lagern sich — infolge des Dampfdruckes der Komponenten — zu größeren Aggregaten, die ebenfalls klar und durchsichtig bleiben und dieselbe Zusammensetzung haben, um.

Beide Verbindungen sind in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff klar löslich, sofern Hydrolyse durch Fernhalten jeglicher Feuchtigkeit verhindert wird, doch ist, wie durch Infrarotspektren gezeigt wird, in Lösung hauptsächlich die 1:1-Verbindung vorliegend.

Um die Bildung des Komplexes in Lösung untersuchen zu können, wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte IR-Zelle mit Natriumchloridfenstern und 0,5 mm Schichtdicke verwendet.

Bei 1 wurde durch P_2O_5 getrockneter N_2 eingeleitet, der über den Zweiweghahn *B* sowohl von oben als auch durch die IR-Zelle *D* in die Glasfritte *C* geleitet werden konnte. *A* diente zur Aufbewahrung des Lösungsmittels und war mittels PVC-Schlauch mit *B* verbunden. 3 war über ein P_2O_5 -Trockenrohr mit der Außenluft in Verbindung, bei 2 konnte wahlweise N_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ oder SiF_4 eingeleitet werden. Es wurden 5 ml Lösungsmittel in *C* gebracht und N_2 durch *D* in *C* geleitet, der durch das Lösungsmittel perlte, für Rührung sorgte und bei 3 entwich. Bei 2 wurde eine gemessene Menge $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ eingeleitet, das fast zur Gänze durch das Lösungsmittel absorbiert wurde. Nach Spülen der Zuleitung bei 2 mit N_2 wurde durch dieselbe eine gemessene Menge SiF_4 eingeleitet. Nach Umschalten bei *B* (strichlierte Stellung) konnte ein

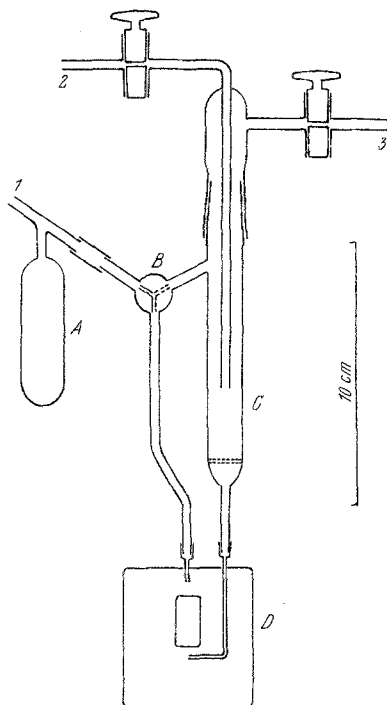


Abb. 1. IR-Zelle zur Untersuchung der Lösungen

Teil der Flüssigkeit von *C* in *D* fließen oder aus *D* wiederum in *C* zurückgedrückt werden. Auf diese Weise konnte der Übergang von reinem $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ im Lösungsmittel bis zu einem Überschuß von SiF_4 IR-spektroskopisch verfolgt werden. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich CS_2 , doch waren im analogen Experiment in CCl_4 , soweit nicht durch Absorption des Lösungsmittels verdeckt, dieselben IR-Banden feststellbar.

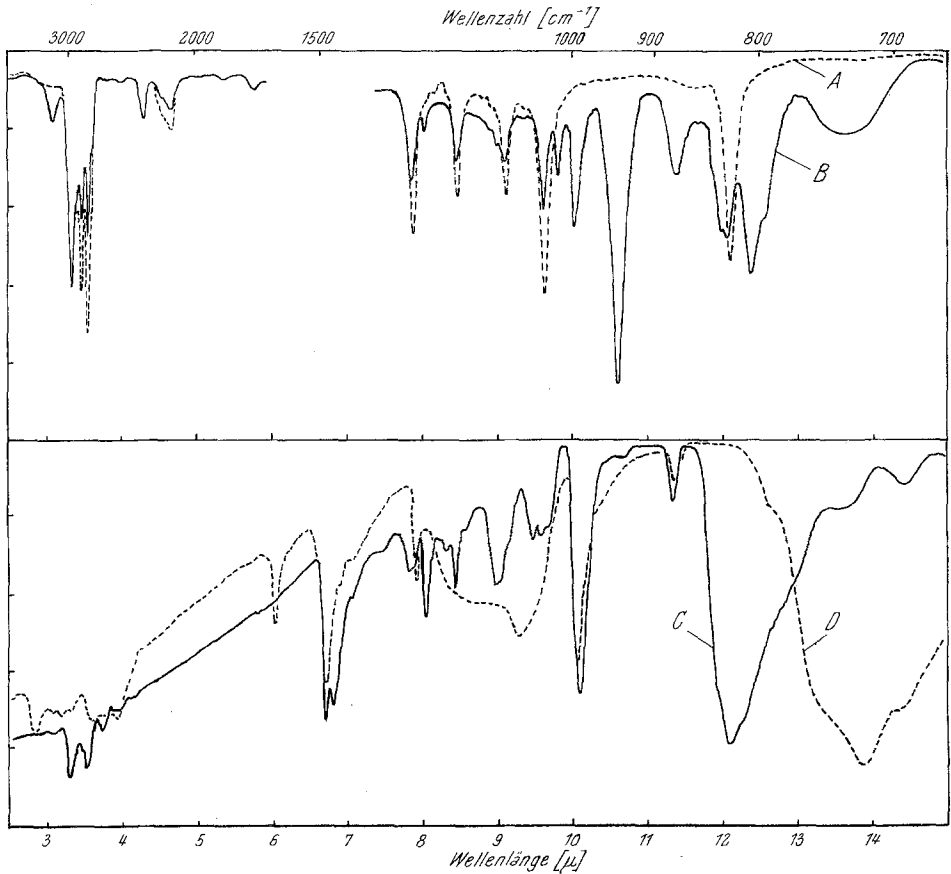


Abb. 2. IR-Spektren: *A* Trimethylamin (CS_2), *B* Dieselbe Lösung nach Einleiten eines Überschusses von SiF_4 , *C* $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ (Festkörperspektrum), *D* Dieselbe Verbindung nach Hydrolyse

Abb. 2 zeigt den Anfangs- und Endzustand eines Experimentes in Schwefelkohlenstoff, bei dem das Lösungsmittel nur im Bereiche um 1500 cm^{-1} infolge Eigenabsorption eine Messung nicht gestattete. *A* ist die Absorptionskurve von Trimethylamin in Schwefelkohlenstoff, *B* die derselben Lösung nach Zusatz eines Überschusses von Siliciumtetrafluorid. Der Überschuß von SiF_4 ist durch die Bande bei 1030 cm^{-1} ersichtlich, die, da SiF_4 in CS_2 sehr wenig löslich ist, nur schwach sichtbar wird. Es zeigt sich, daß nach jeder Zugabe von SiF_4 zur Trimethylaminlösung die

Bande bei 940 cm^{-1} intensiver wird, während eine starke Bande bei 740 cm^{-1} , die für eine oktaedrische Koordination des Siliciums sprechen würde^{6, 7, 8}, nicht auftritt. Wird eine solche Lösung eingeeengt, so scheidet sich daraus die 1:1-Verbindung aus. Da auch die aus Benzol gewonnene 1:1-Verbindung in fester Form zwischen Natriumchloridfenster gepreßt, die erwähnte starke Bande bei 940 cm^{-1} — wenn auch durch die Streuung der Kristalle in etwas verzerrter Form — zeigt, ist anzunehmen, daß diese Bande charakteristisch für die 1:1-Verbindung ist. In Lösung steht diese Verbindung in einem Gleichgewicht mit den Komponenten und auch bei Überschuß von Trimethylamin nur mit einer kleinen Menge der 1:2-Verbindung.

In der Paraffinölsuspension der Verbindung $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, die auch direkt durch Einwirkung von SiF_4 auf Trimethylamin in einer Gaszelle, deren Fenster innen mit einer dünnen Paraffinölschicht überzogen wurden, dargestellt werden kann, konnte die Bande bei 940 cm^{-1} auch bei Anwendung eines Überschusses von Siliciumtetrafluorid nicht festgestellt werden, dagegen trat eine sehr starke Bande bei 825 cm^{-1} auf. Diese dürfte charakteristisch für Verbindungen des Typs $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NR}_3$ sein, denn sie wurde auch in den Verbindungen $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Pyridin}$, $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Isochinolin}$ ⁵ und $\text{SiF}_4 \cdot 2\beta\text{-Picolin}$ ⁹ beobachtet.

Um festzustellen, ob die aus den gasförmigen Komponenten direkt gewonnenen Verbindungen die gleichen IR-Spektren geben, wurden die Gase in einer Gaszelle mit nur 2 mm Schichtdicke zur Reaktion gebracht, wobei sich an den Natriumchloridfenstern direkt die Substanz abschied. Infolge des relativ hohen Dissoziationsdruckes der gebildeten festen Reaktionsprodukte³ können Gaszellen mit größeren Schichtdicken nicht verwendet werden, da sonst die Banden der gasförmigen Komponenten die der gebildeten Reaktionsprodukte stark überlagern würden.

Wie Absorptionskurve *C* in Abb. 2 zeigt, bildet sich bei dieser Art der Versuchsanordnung die 1:2-Verbindung mit der stärksten Bande bei 830 cm^{-1} . Nur bei Überschuß von SiF_4 ist im Gleichgewicht damit die 1:1-Verbindung mit der Bande bei 940 cm^{-1} beständig. Kurve *D* in Abb. 2 zeigt die Absorption nach Hydrolyse, d. h. nach kurzem Öffnen der Zelle, wobei die Luftfeuchtigkeit genügte, um vollständige Hydrolyse zu verursachen. Die Banden stimmen mit denen der Verbindung $2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ überein, lediglich eine breite Bande im Bereich von 1080 cm^{-1} weist auf die Ausscheidung von Kieselsäure hin (vgl. auch⁵). Durch die Streuung der feinkristallinen Teilchen, die nicht in einer Substanz von ähnlichem Brechungsindex, wie z. B. Paraffinöl, eingebettet sind, er-

⁷ T. S. Piper und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

⁸ F. A. Miller und C. A. Wilkins, Anal. Chem. **24**, 1253 (1952).

⁹ E. Schnell, unveröffentlicht.

scheint in *C* und *D* der Untergrund, besonders im kurzwelligen Teil des Spektrums, angehoben und die Banden etwas verzerrt.

Es scheint sich also in Lösung ein Gleichgewicht zwischen SiF_4 , Trimethylamin und den beiden festen Reaktionsprodukten einzustellen. Infolge Schwerlöslichkeit der 1:2-Verbindung in Petroläther scheidet sich diese daraus sofort ab und im Lösungsmittel kann praktisch keine 1:1-Verbindung gefunden werden.

In Benzol, Tetrachlor- und Schwefelkohlenstoff fällt die 1:2-Verbindung nicht aus, weil sie darin nicht so schwer löslich ist wie in Petroläther oder auch weil die Löslichkeit und damit die Gleichgewichtskonzentration des SiF_4 in jenen Lösungsmitteln größer ist als in Petroläther. Damit wird aber das Gleichgewicht in Richtung der 1:1-Verbindung verschoben.

Wie auf Grund der guten Löslichkeit der 1:1-Verbindung angenommen werden darf, ist diese wenig polar gebaut. Infolge der Elektronendonorkwirkung des Trimethylamins wird das Silicium befähigt, mehr als vier Liganden zu binden. Ob bei Hinzufügen eines weiteren Trimethylaminmoleküls die Substanz wesentlich polarer und dadurch in Petroläther unlöslich wird, oder ob allein die Vergrößerung des Moleküls dafür verantwortlich ist, bleibt noch zu diskutieren.

Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte

SiF_4 war aus Na_2SiF_6 und H_2SO_4 hergestellt und wurde aus einer Stahlflasche entnommen.

Trimethylamin wurde ebenfalls in einer kleinen Stahlflasche kondensiert, nachdem es zur Entfernung von Feuchtigkeit durch einen Trockenturm mit KOH geleitet worden war.

Die Mengenumessungen der beiden Gase erfolgten in Gasbüretten mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

Präparative Darstellung der Verbindungen

In eine analog gebaute Apparatur, wie sie verkleinert als Ansatz zur IR-Zelle verwendet wurde (Abb. 1), wurden über einer Glasfritte 50 ml Lösungsmittel von unten mit getrocknetem N_2 durchspült. Dadurch war für Rührung gesorgt und die Flüssigkeit am Durchlaufen durch die Glasfritte gehindert. Von oben wurden nacheinander Trimethylamin und SiF_4 eingeleitet. Zur Filtration wurde die Lösung mit N_2 durch die Fritte gedrückt und danach kurz im Vak. trockengesaugt.

Analysen

Ein Wäggläschen mit der gewogenen Substanz wurde im Destillationsapparat nach *Kjeldahl* unter Wasser geöffnet und nach Zugabe von NaOH das freie Trimethylamin in überschüssige HCl abdestilliert und alkalimetrisch bestimmt.

SiF_4 wurde in einer zweiten Einwaage durch 30proz. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf abdestilliert und im Destillat alkalimetrisch bestimmt.

Im Falle der 1:1-Verbindung, die nicht ohne Zersetzung benzolfrei erhältlich war, wurde hiebei das Verhältnis $\text{SiF}_4/\text{N}(\text{CH}_3)_3$ mit 1:1,18 gefunden.

$\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Ber. F 34,19, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 53,18.
Gef. F 33,5, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 52,2.

Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin—Elmer—IR-Spektralphotometer „Infracord“ aufgenommen. Die Füllung der 2 mm Gaszelle erfolgte an einer Vakuumapparatur, und zwar so, daß der Gesamtdruck der beiden Komponenten nach Reaktion und Ausscheidung der festen Verbindung an den Fenstern ca. 200 Torr betrug.

Herrn Dr. *Kleboth* danke ich für die Bereitstellung des Siliciumtetrafluorides.