

Zur Kenntnis schichtförmiger Si-Verbindungen des Typs $(SiX)_n$

(Farbe und Fluoreszenz von ringförmigen
Si-Verbindungen, 5. Mitt.¹)

Von

Edwin Hengge und Gerhard Scheffler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1964)

Die Reaktion zwischen $CaSi_2$ und JCl liefert in einer Festkörperreaktion unter Aufspaltung des Schichtgitters ein stöchiometrisch und strukturell definiertes $(SiCl)_n$. Eigenschaften und Hydrolyse der Verbindung werden besprochen. Solvolyse mit Alkoholen führt zu entsprechenden Alkoxyderivaten, die Umsetzung mit Lithiummethyl zur methylierten Verbindung.

In der Chemie des Siliciums existieren eine Reihe von farbigen Verbindungen, bei denen anscheinend das Silicium selbst für die Farbe verantwortlich ist. Zu diesen Verbindungen zählt das Siloxen und seine Derivate, über dessen Farbe und Fluoreszenz im Zusammenhang mit der Konstitution bereits berichtet wurde².

Außer Siloxen und -derivaten gibt es noch weitere farbige Verbindungen des Siliciums, vor allem die Gruppe der polymeren Subverbindungen $(SiX)_n$. Über die Ursache der Farbe ist nichts bekannt. Obwohl eine Reihe von Verbindungen dieses Typs existieren, erscheinen in der Literatur diese Subverbindungen sehr uneinheitlich, da meist weder die stöchiometrischen Verhältnisse definiert sind, noch der Bau der zweifellos polymeren Verbindungen.

In den überwiegenden Fällen erfolgt die Darstellung aus niedermolekularen Verbindungen, z. B. durch Erhitzen. Die stark schwanken-

¹ 4. Mitt.: *E. Hengge* und *H. Grupe*, Chem. Ber. **97**, 1783 (1964).

² 3. Mitt.: *E. Hengge* und *K. Pretzer*, Chem. Ber. **96**, 470 (1963).

den stöchiometrischen Verhältnisse zeigen unmittelbar den uneinheitlichen Bau.

Andererseits kann man Verbindungen des Typs $(\text{SiX})_n$ auch aus bereits vorgebildeten Si-Schichten herstellen und hat dann die Gewähr, daß der Aufbau der polymeren Verbindungen definiert ist. Für Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution erschien es notwendig, nur Verbindungen mit definierter Struktur zu benutzen. Es war daher die erste Aufgabe, strukturell und stöchiometrisch definierte Verbindungen des Typs $(\text{SiX})_n$ herzustellen. Als Ausgangs-

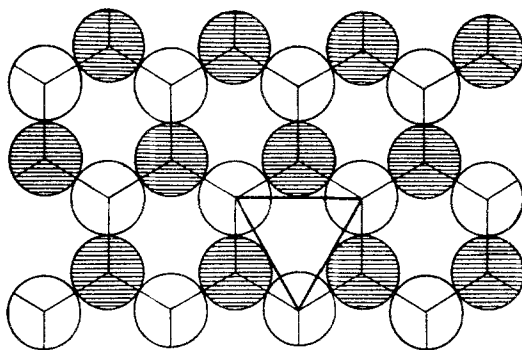


Abb. 1. Netzstruktur des Siliciums im CaSi_2 .

Die Si-Atome liegen abwechselnd über (gestrichelt) oder unter der Ebene. Die Form des Si_6 -Ringes entspricht damit etwa der Sesselform des Cyclohexans

material mit vorgebildeten Schichten eignet sich vorzugsweise CaSi_2 , das in Form eines Schichtgitters abwechselnd aus Ca- und Si-Schichten aufgebaut ist³. Die Si-Schicht besteht aus gewinkelten Si_6 -Ringen (Abb. 1).

Mit CaSi_2 wurden bisher nur wenige Versuche unternommen, Verbindungen des Typs $(\text{SiX})_n$ herzustellen. *Kautsky* und *Haase*⁴ stellten durch Reaktion mit SbCl_3 lepidoides Silicium dar; in der Weiterführung dieser Arbeit konnte *Bonitz*⁵ zeigen, daß auch Cl_2 mit CaSi_2 zu lepidoidem Silicium bzw. $(\text{SiCl})_n$ mit wechselndem Cl-Gehalt reagiert. *Schott* und *Naumann*⁶ setzten CaSi_2 mit alkoholischem HCl um und kamen zu Verbindungen der durchschnittlichen Zusammensetzung $[\text{Si}_6(\text{Cl}_2\text{H}_3\text{OR})]_n$. Mit HBr in geschmolzenem AlBr_3 erhielten sie aus CaSi_2 eine Verbindung des Typs $[\text{Si}_6\text{H}_x\text{Br}_y]_n$ ⁷.

Zur Untersuchung des Farbcharakters der Verbindungen $(\text{SiX})_n$ erschien es notwendig, einen präparativen Weg zur Darstellung eines

³ *J. Böhm* und *O. Hassel*, Z. anorg. allgem. Chem. **160**, 152 (1927).

⁴ *H. Kautsky* und *L. Haase*, Chem. Ber. **86**, 1226 (1953). S. a. Dissertation *N. Wiberg*, München 1960.

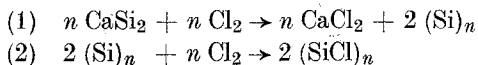
⁵ *E. Bonitz*, Chem. Ber. **94**, 220 (1961).

⁶ *G. Schott* und *D. Naumann*, Z. anorg. allgem. Chem. **291**, 103 (1957).

⁷ *G. Schott* und *D. Naumann*, l. c. **291**, 112 (1957).

stöchiometrisch und strukturell definierten $(\text{SiCl})_n$ zu finden. Dieses $(\text{SiCl})_n$ kann durch die hohe Reaktivität der Si—Cl-Bindung dann Ausgangsprodukt verschiedener $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen sein.

Aus den Untersuchungen von *Bonitz* geht hervor, daß die Reaktion des CaSi_2 mit Cl_2 in zwei Schritten abläuft:

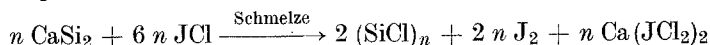


Bei Verwendung von elementarem Chlor schien nach Resultaten von *Bonitz* insbesondere der zweite Schritt, die Chlorierung, langsam und unvollkommen zu verlaufen. Wir versuchten daher, stärker wirkende Chlorierungsmittel einzusetzen und fanden, daß Interhalogenverbindungen sehr stark auf CaSi_2 einwirken. Die beste Wirkung zeigte sich mit JCl , aber auch JBr reagiert mit CaSi_2 . Bei JCl_3 ist infolge schlechterer Löslichkeit die Reaktion langsam und unvollkommen.

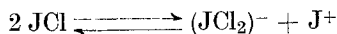
Voraussetzung ist, daß CaSi_2 , das bei der Reaktion nicht gelöst, sondern nur laminar aufgespalten wird, in feinverteilter Form vorliegt. Bei der leichten Oxydierbarkeit von CaSi_2 erweist es sich dabei als notwendig, das Silicid unter Schutzgas in einem inerten Lösungsmittel zu vermahlen und die erhaltene Suspension unter Schutzgas weiter umzusetzen. Da Verunreinigungen im CaSi_2 auch im Endprodukt vorhanden sind (sofern sie sich bei der Reaktion nicht lösen), muß möglichst reines CaSi_2 eingesetzt werden; das gilt insbesondere für einen Gehalt an freiem Silicium.

Je nach Reaktionsbedingungen reagiert JCl mit CaSi_2 verschieden. Benutzt man trockenes CaSi_2 und setzt in geschmolzenem JCl um, so erfolgt eine sehr heftige Reaktion unter Ausscheidung von elementarem Jod. Nach Auswaschen des Jods aus dem Reaktionsgemisch bleibt neben einem Ca-Salz, das Chlor und Jod enthält, ein gelbbraunes $(\text{SiCl})_n$ zurück.

Die analytische Untersuchung des Produktes ergab, daß die Reaktion zwischen CaSi_2 und JCl in der Schmelze ohne Lösungsmittel nach der Gleichung



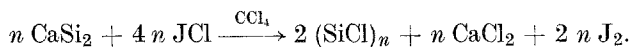
zu formulieren ist. Das Auftreten eines Ca-Jodchlorides ist leicht verständlich, da nach den Untersuchungen von *Gutmann* Jodchlorid in der Schmelze teilweise dissoziiert⁸:



Führt man dagegen, präparativ günstiger, die Reaktion in Lösungsmitteln, wie z. B. CCl_4 , durch, so läßt sich im ausgewaschenen Reaktions-

⁸ V. *Gutmann*, Z. anorg. allgem. Chem. **264**, 151 (1951).

produkt kein Jod mehr nachweisen. *Debye—Scherrer*-Aufnahmen ergeben nur die Linien des CaCl₂, da (SiCl)_n, wie zu erwarten, als lepidoider Verbindung röntgenamorph ist. Auf Grund der Analyse ergibt sich folgende Reaktionsgleichung bei Gegenwart von Lösungsmitteln:



In keinem Fall konnte die Bildung von Si—J-Bindungen nachgewiesen werden. Vermutlich setzen sich eventuell im Reaktionsablauf gebildete Si—J-Bindungen sofort mit JCl unter Ausscheidung von Jod zu Si—Cl-Bindungen um⁹.

Versuche, das nebenher entstandene CaCl₂ auszuwaschen, scheiterten an der weitgehenden Unlöslichkeit von CaCl₂ in Lösungsmitteln, die die Si—Cl-Bindungen nicht angreifen. Auf eine Trennung mußte daher verzichtet werden.

So dargestelltes (SiCl)_n stellt ein gelbbraunes, sehr feinteiliges Pulver dar, das an der Luft raucht und unter HCl-Entwicklung hydrolysiert. Es ist als hochpolymerer Stoff in allen Lösungsmitteln unlöslich. Mit wäßrigem Ammoniak oder mit Lauge wird es unter stürmischer Wasserstoffentwicklung zersetzt; beim Berühren mit der Flamme verbrennt es sprühend unter Feuererscheinung. (SiCl)_n zeigt die Erscheinung der Thermochromie. Beim Erwärmen in Stickstoffatmosphäre vertieft sich die Farbe (Dunkelgelb), bei 200—250° C erfolgt ein reversibler Farbumschlag nach Orangerot. Bei 550° C zersetzt sich (SiCl)_n unter Disproportionierung in niedermolekulare, flüchtige Siliciumchloride und Silicium. Die Analyse zeigt, daß nach Abzug des Cl-Gehaltes des CaCl₂ ein Verhältnis Si:Cl = 1:1 bleibt. Verschiedene Proben zeigen, daß dieses Verhältnis immer erreicht wird.

Tabelle 1. Analysenwerte (SiCl)_n

theor.	1	2	3	4
Si _{geb.} : 23,60%	23,8%	23,0%	22,9%	23,4%
Si _{frei} : —	0,4%	0,5%	0,4%	0,3%
Ca: 16,83%	16,6%	16,6%	17,0%	16,5%
Cl: 59,57%	57,8%	57,5%	58,4%	57,7%
Si:Cl 1:1	1:0,96	1:0,98	1:0,98	1:0,97

Der geringe Betrag an freiem Silicium stammt aus dem Ausgangsmaterial CaSi₂.

Die restlichen drei Valenzen des Siliciums müssen natürlich in der Si-Schicht wieder mit Silicium verbunden sein. Analytisch läßt sich das aus dem entstehenden Wasserstoff bei der alkalischen Hydrolyse zeigen:

⁹ D. R. Deans und C. J. Eaborn, J. Chem. Soc. [London] 1954, 3169.



Ber. für $(\text{SiCl})_n$:

$$\text{Si} : \text{H}_{\text{entw.}} = 1 : 3$$

$$\text{Gef.} : 1 : 2,8$$

$$1 : 2,7$$

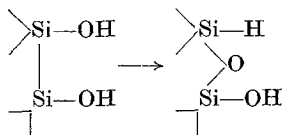
Die etwas zu niedrigen Werte dürften an einem geringen Sauerstoffgehalt der Proben liegen, die sich aus den Fehlbeträgen der Gesamtanalyse ergeben.

Aus den Werten sieht man, daß das dargestellte $(\text{SiCl})_n$, im Gegensatz zu früher hergestellten Proben, einerseits eine klare stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Si} : \text{Cl} = 1 : 1$ hat, andererseits strukturell aus einer definiert gebauten zweidimensionalen, polymeren Si-Schicht aufgebaut ist. Die abwechselnd nach oben und unten aus der Schicht ragenden Valenzen des Siliciums sind mit Chlor abgesättigt.

Hydrolyse

Führt man die Hydrolyse des Poly-Siliciummonochlorids nicht alkalisch durch, sondern sorgt dafür, daß der pH-Wert während der Hydrolyse nicht über $\text{pH} = 5-6$ steigt, so sind die Si—Si-Bindungen stabil. Es müßte sich bei einer solchen Hydrolyse ein $(\text{SiOH})_n$ bilden, das auch für spätere Farbuntersuchungen von großem Interesse wäre.

Leider zeigt es sich, daß das vermutlich primär entstehende Poly-Siliciummonohydroxid nicht stabil ist und bereits während der Hydrolyse zerfällt; erkennbar ist dies an einem schnellen Ausbleichen der Farbe bis zu einem grau-weißen Produkt, das nur noch wenig Si—Si-Bindungen enthält. Gleichzeitig kann man im UR-Spektrum das Auftreten der SiH-Bande bei 2200 cm^{-1} und der SiOSi-Schwingung als verwaschene Bande bei etwa 1050 cm^{-1} beobachten. Es ist somit eine Umlagerung eingetreten:



Eine solche Umlagerung wurde bereits von *Kautsky* bei der spontanen Zersetzung der Oxysiloxene vermutet¹⁰; auch *Schmeißer* konnte sie an Si-Ketten feststellen¹¹ *.

* Die Umlagerung von OR- und OH-Gruppen in Nachbarschaft von Si—Si-Bindungen zur Siloxanbrücke und SiR- bzw. SiH-Bindungen scheint ein allgemeines Umlagerungsprinzip von solchen Gruppierungen zu sein und wurde von uns auch bei niedermolekularen Verbindungen beobachtet.

¹⁰ *H. Kautsky* und *H. Thiele*, Z. anorg. allgem. Chem. **173**, 116 (1928).

¹¹ *M. Schmeißer*, Z. Naturforschg. **11 b**, 278 (1956).

Alkoholyse

$(\text{SiCl})_n$ reagiert mit wasserfreien Alkoholen bereits bei 0°C unter HCl-Abspaltung. Die Farbe der $(\text{SiCl})_n$ -Aufschlammung vertieft sich dabei innerhalb von Minuten. Gleichzeitig löst sich das begleitende CaCl_2 auf, das mit überschüssigem Alkohol ausgewaschen werden kann.

Die Analysenwerte lassen erkennen, daß es nicht gelingt, ein $(\text{SiOCH}_3)_n$ mit einem Verhältnis von $\text{Si}:\text{CH}_3\text{O} = 1:1$ herzustellen (Tab. 2, Versuch 1 und 2). Versuche mit Pyridin als Protonenacceptor brachten die

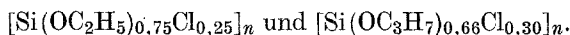
Tabelle 2. Analysenwerte der Alkoxyderivate

umgesetzter Alkohol	Si _{geb.}	Si _{fr.}	C	H	Cl	O _{ber.}	Si:OR:Cl
1 CH ₃ OH	46,7%	0,8%	15,8%	3,9%	10,6%	21,0%	1:0,79:0,18
2 CH ₃ OH	46,2%	0,7%	15,0%	3,8%	13,4%	20,0%	1:0,76:0,23
3 CH ₃ OH/Py	46,8%	0,6%	16,2%	3,7%	9,4%	21,6%	1:0,81:0,16
4 CH ₃ OH/Py	46,1%	0,6%	15,1%	3,8%	12,8%	20,2%	1:0,77:0,22
5 C ₂ H ₅ OH/Py	39,0%	0,7%	25,0%	5,1%	12,3%	16,7%	1:0,75:0,25
6 C ₃ H ₇ OH/Py	35,5%	0,6%	30,4%	5,8%	13,5%	13,5%	1:0,66:0,30

gleichen Resultate (Tab. 2, Vers. 3 und 4). Es ist also auch bei der Einwirkung von Pyridin nicht möglich, eine quantitative Substitution der Chloratome zu erreichen. Das läßt vermuten, daß der Grund dafür nicht bei einem Reaktionsgleichgewicht liegt, das dem vollkommenen Austausch entgegenwirkt, sondern daß sterische Gründe eine Rolle spielen.

Baut man ein Kalottenmodell der Verbindung $(\text{SiOCH}_3)_n$, so erfordert dies eine strenge Ordnung der OCH_3 -Gruppen. Das gesamte Modell steht unter einer starken Spannung, da sich die Wirkungssphären der OCH_3 -Gruppen berühren. Es ist daher äußerst unwahrscheinlich, daß diese Verbindung aus $(\text{SiCl})_n$ durch Umsetzung mit Methanol entstehen kann. Nimmt man jedoch an, daß jedes fünfte Chlor nicht durch die Methoxygruppe ersetzt ist, wie es die Analyse lehrt, so findet man am Kalottenmodell eine spannungslose Anordnung. Die OCH_3 -Gruppen sind keiner Ordnung mehr unterworfen und teilweise frei drehbar. Die Tatsache, daß diese Verbindung sowohl mit Alkohol, als auch mit einem Alkohol—Pyridingemisch erhalten wurde, deutet darauf hin, daß hier ein Grenzwert aus Gründen des Platzbedarfs erreicht worden ist.

In noch größerem Maße spielt natürlich der sterische Faktor bei Verbindungen eine Rolle, die bei der Solvolyse mit Äthanol—Pyridin bzw. n-Propanol—Pyridinlösungen erhalten werden. Analysen (Tab. 2, Vers. 5 und 6) zeigen die Zusammensetzungen



Die beschriebenen Alkoxyverbindungen stellen messing- bis bronzefarbene, schuppige Blättchen dar, die unter Stickstoff unbegrenzt, an

der Luft oder im neutralen wäßrigen Medium tagelang haltbar sind. Im alkalischen Milieu werden sie unter stürmischer H_2 -Entwicklung sofort zersetzt.

Untersuchungen über den Reaktionsverlauf; Darstellung von lepidoidem Silicium und $(SiBr)_n$

Die Darstellung der Alkoxyverbindungen kann auch durch eine Eintopfreaktion erfolgen, indem $CaSi_2$ mit einer alkoholischen Lösung von JCl direkt umgesetzt wird. Diese Reaktionsführung hat den Vorteil, daß wesentlich gröberkörniges Silicid eingesetzt werden kann, da das entstehende $CaCl_2$ durch den Alkohol sofort gelöst wird und die Reaktion nicht behindert. Es entstehen rotbraune, bronzeartig glänzende Schuppen, in denen kein $CaSi_2$ und kein $CaCl_2$ mehr vorhanden ist. Die Analyse zeigt jedoch, daß die Summe der Substituenten Eins nicht erreicht (bezogen auf *ein* Si).

Analyse:

$Si_{\text{geb.}}$: 50,2%	
Si_{frei} : 0,8%	$Si:OCH_3:Cl = 1:0,65:0,22$
C: 13,95%	
H: 3,15%	
$O_{\text{ber.}}$: 18,6%	$Si:H_{\text{entw.}} = 1:3,1$
Cl: 13,7%	

Gleichzeitig tritt bei diesen Substanzen mit einem Substituentendefizit im Gegensatz zu solchen ohne Substituentendefizit ein ESR-Signal auf, das das Vorhandensein von Radikalstellen anzeigt. Dieser Befund gibt einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus. Offenbar wird primär durch den Einfluß von JCl neben $CaCl_2$ eine polyradikalische Si-Schicht gebildet, die dann im zweiten Reaktionsschritt in einer Konkurrenzreaktion sowohl mit Alkohol (unter H_2 -Entwicklung) als auch mit JCl reagiert. Die Wasserstoffentwicklung ist tatsächlich zu beobachten; sie wäre nicht möglich, wenn erst $(SiCl)_n$ gebildet wird und anschließend eine Solvolyse eintritt. Aus sterischen Gründen wird dabei eine volle Substitution nicht erreicht; es bleiben einige, nicht besetzbare Valenzen als Radikalstellen übrig.

Die Annahme eines solchen Mechanismus wird durch frühere Untersuchungen von *Kautsky* und *Haase*⁴ unterstützt, die das hier als Zwischenzustand postulierte radikalische Silicium als lepidoides Silicium fassen konnten. Wir konnten durch ESR-Untersuchungen jetzt den radikalischen Zustand dieses *Kautskyschen* Siliciums nachweisen.

Wir versuchten, auch bei der Reaktion mit Interhalogenverbindungen den radikalischen Zwischenzustand zu fassen. Benutzt man statt JCl das schwächer wirkende JBr, so läßt sich unter entsprechend milden Be-

dingungen die Folgereaktion, die Halogenierung, zurückdrängen, und man erhält neben begleitendem CaBr_2 nur Silicium als dunkelbraunes Pulver. Dieses Silicium reagiert mit Wasser und Alkohol stürmisch unter Wasserstoffentwicklung und Entzündung. Es zeigt alle Eigenschaften des von *Kautsky* isolierten Produktes sowie ein starkes ESR-Signal (Abb. 2), das in diesem Fall aus zwei überlagerten Signalen besteht*.

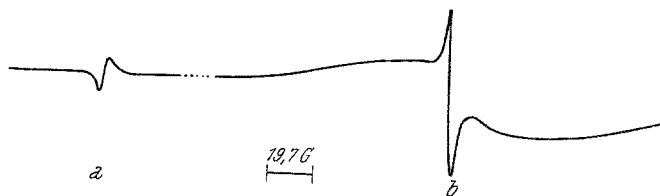
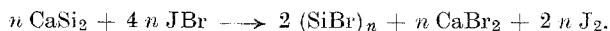


Abb. 2. EPR-Signale von $[\text{Si}(\text{OR}_{0,65}\text{Cl}_{0,22})_n]_n$ (a) und „lepidoidem“ Silicium (b), aufgenommen im X-Band mit dem Varian-EPR-Spektrometer V 4502 mit 9 Zoll-Magnet. (Die g -Faktoren für beide Verbindungen ergeben sich zu etwa 2,0026.)

Analyse:	1	2	
Si :	20,9%	20,8%	
Si :	0,4%	0,4%	
Ca :	14,9%	14,7%	
Br :	61,8%	61,5%	
Si:H _{entw.} :	1:3,9%	1:3,85%	theor.: 1:4,00%
Si:Br	1:0,04%	1:0,03%	1:0,00%
(ohne CaBr_2)			

Läßt man dagegen CaSi_2 mit überschüssigem Jodbromid unter Erhitzen reagieren, so bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Siliciums stehen, sondern es bildet sich quantitativ $(\text{SiBr})_n$:



Analyse:

Si _{geb.} :	13,3%	13,8%	13,5%	
Si _{frei} :	0,3%	0,2%	0,2%	
Ca :	9,5%	9,9%	9,5%	
Br :	74,2%	76,0%	75,3%	
Si:H _{entw.} :	1:2,8%	1:3,0%	1:2,8%	ber.: 1:3,00%
Si:Br :	1:0,96%	1:0,93%	1:0,97%	1:1,00%

Darstellung von $(\text{SiCH}_3)_n$

Setzt man $(\text{SiCl})_n$ mit LiCH_3 um, so ändert sich die Farbe der ätherischen Lösung von dunkelgelb nach hellgelb. Das entstandene Produkt

* Das Auftreten von zwei verschiedenen Signalen bei einem g -Wert von etwa Zwei deutet auf zwei Arten von freien Elektronen hin. Auf diesen interessanten Befund soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

ist, wie zu erwarten war, gegen trockenen Alkohol beständig. Es ist daher möglich, das begleitende CaCl_2 und das entstehende LiCl auszuwaschen. Man isoliert ein hellgelbes Pulver. Die Analyse zeigt, daß bei der Reaktion ein $(\text{SiCH}_3)_n$ entstanden ist. Das UR-Spektrum der Verbindung zeigt keine Si—O—C-Banden.

Analyse:

Si _{geb.} :	64,1%	64,4%	
Si _{frei} :	0,5%	0,6%	
C:	26,6%	26,1%	
H:	6,6%	6,6%	
Si:CH ₃ :	1:0,97%	1:0,95%	ber.: 1:1,00%
Si:H _{entw.} :	1:2,8%	1:2,8%	1:3,00%

Wir danken dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt*, für verständnisvolle Förderung der Arbeit und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

CaSi₂

CaSi₂ wurde nach einem Verfahren dargestellt¹², das ein möglichst reines Produkt liefert. Der Gehalt an freiem Si liegt bei diesem Verfahren bei max. 1%, während bei den älteren Darstellungsmethoden 5—15% auftreten. Für unsere Versuche benutzten wir ein 98,8proz. Disilicid. (0,7% freies Si, 0,5% Fehlbetrag, vermutlich Sauerstoff.)

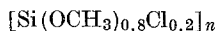
(SiCl)_n

3 g CaSi₂ werden in N₂-Atmosphäre in 200 ml wasserfr. CCl₄ auf der Kugelmühle vermahlen, bis die Korngröße etwa 10 μ beträgt. Die entstandene Suspension wird mit N₂ in einen sorgfältig mit N₂ gespülten 500 ml-Dreihalskolben gedrückt und unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß auf 40°C erwärmt.

Unter kräftigem Rühren wird innerhalb 30 Min. eine Lösung von 50 g JCl (2½fache stöchiometrische Menge) in 50 ml CCl₄ eingetropft und das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. unter Rühren auf 40°C gehalten.

Anschließend drückt man das Gemisch in ein mit N₂ gespültes verschließbares Zentrifugenglas und zentrifugiert. Der Bodenkörper besteht aus 2 Schichten: aus freiem Jod (untere Schicht) und aus dem Gemisch 2(SiCl)_n + n CaCl₂ (obere Schicht). Die überstehende J₂—JCl-Lösung in CCl₄ wird unter N₂ abgehebert. Durch Zugabe von 100 ml CCl₄ und leichtes Schwenken des Zentrifugenglases wird die obere Schicht aufgewirbelt und die entstandene Suspension mit N₂ in eine mit N₂ gespülte Fritte gedrückt. Das Produkt wird nun mit wasserfr. CCl₄ J₂-frei gewaschen und anschließend 3mal je 50 ml wasserfr. Pentan gespült. Nach dem Trocknen im N₂-Strom resultiert ein gelbbraunes Pulver.

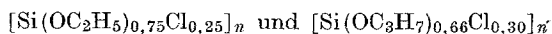
¹² E. Hengge, Chem. Ber. **95**, 645 (1962).



Die Solvolyse mit Methanol erfolgt in einer mit N_2 gespülten Fritte, in der $(\text{SiCl})_n$ bei 0°C mit absol. Methanol versetzt und kräftig gerührt wird. Anschließend wird mit Methanol gewaschen, bis im Filtrat kein Ca mehr nachweisbar ist. Das CaCl_2 , das in der Ausgangssubstanz mit vorhanden ist, wird somit quantitativ ausgewaschen.

In einer anderen Versuchsreihe wurde beim Auswaschen das Methanol mit Pyridin als Protonenacceptor im Verhältnis 5:1 gemischt.

Die entstandene Methoxyverbindung wird schließlich mit Äther gewaschen und am Hochvak. getrocknet.



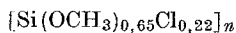
Man verfährt, wie bei der Darstellung der Methoxyprodukte angegeben. Anstelle des Methanols wird trockenes Äthanol bzw. *n*-Propanol eingesetzt.



Die Darstellung des $(\text{SiBr})_n$ folgt im wesentlichen der Darstellungsmethode für $(\text{SiCl})_n$. Das gemahlene CaSi_2 wird mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen stöchiometrischen Menge JBr in wasserfr. CCl_4 umgesetzt. Nach ungefähr 1stdg. Kochen am Rückflußkühler springt die Reaktion an; erkennbar ist dieser Zeitpunkt an dem Auftreten eines braunen Belags in der oberen Kolbenhälfte. Die Reaktionslösung wird jetzt noch etwa 8 Stdn. bei $60\text{--}70^\circ\text{C}$ gerührt und dann [wie beim $(\text{SiCl})_n$ beschrieben] aufgearbeitet.



Zur Darstellung des lepidoiden Si setzt man das gemahlene Silicid mit einem 10proz. Überschuß JBr in derselben Weise um. Nach dem Anspringen der Reaktion wird jedoch das Heizbad weggenommen und noch vier Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie die der Halogensubstitutionsprodukte.



Zu 2 g CaSi_2 der Korngröße 0,1—0,4 mm in 150 ml absol. Methanol werden bei guter Eiskühlung und unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 Stdn. 25 g JCl getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. bei 0°C gerührt und anschließend so lange mit absol. Methanol gewaschen, bis im Filtrat kein Jod, Chlorid und Calcium mehr nachgewiesen werden kann. Nach 5maligem Spülen mit je 20 ml trockenem Äther wird schließlich im N_2 -Strom und am Hochvak. getrocknet.



2 g des Ausgangsgemisches $2 (\text{SiCl})_n + n \text{CaCl}_2$ werden in 100 ml trockenem Äther aufgeschlämmt und auf 0°C gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 10 Min. einen Überschuß einer äther. Lithiummethyllösung und läßt sie unter kräftigem Rühren je 2 Stdn. bei 0°C und bei Zimmertemp. einwirken. Dann wird abgesaugt und das überschüssige LiCH_3 sorgfältig mit Äther gewaschen. Das bei der Reaktion entstandene LiCl und das schon im Ausgangsmaterial vorhandene CaCl_2 wird bei 0°C mit Alkohol ausgewaschen. Nach nochmaligem Spülen mit Äther wird schließlich im N_2 -Strom und am Hochvak. getrocknet.

Analyse

Die Analyse umfaßt neben der Verbrennungsanalyse zur Bestimmung von C und H in C-haltigen Derivaten die Bestimmung von freiem und gebundenem Si, von Ca und Halogen. Außerdem wurde der bei alkal. Zersetzung entwickelte H_2 gemessen. Die Bestimmung des mit Lauge entwickelbaren H_2 erfolgt nach einer von *Kautsky* und *Thiele* beschriebenen Methode¹³. Dabei werden 500—800 mg Substanz in einem Kölbchen mit Lauge zersetzt und der entstehende H_2 bestimmt.

Der Kolbeninhalt wird mit HNO_3 angesäuert und filtriert, der Rückstand verascht und durch Abrauchen mit HF/H_2SO_4 in üblicher Weise Si bestimmt. Der verbleibende Rückstand nach dem Abrauchen entspricht dem Gehalt an freiem Si.

Im aliquoten Teil des Filtrats erfolgt die Bestimmung des Ca komplexometrisch, die des Halogens titrimetrisch mit $n/10 AgNO_3$, sowie die Bestimmung des löslichen Anteils an Si (als Kieselsäure) durch Eindampfen, Rösten und Abrauchen mit HF/H_2SO_4 . Die Summe der beiden Siliciumbestimmungen ergibt den Gesamtgehalt an gebundenem Si.

¹³ *H. Kautsky* und *H. Thiele*, Z. anorg. allgem. Chem. **144**, 198 (1925).