

## Zur Struktur des *Wöhlerschen* Silicons

Von

E. Hengge, G. Olbrich und Eva Georgiadou

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1967)

Mit Hilfe fluoreszenzspektralphotometrischer und chemischer Untersuchungen wird auf den Bildungsmechanismus des *Wöhlerschen* Silicons geschlossen und als wahrscheinliche Struktur dieses hochpolymeren Körpers  $\text{Si}_6$ -Ringe in einem Sauerstoffgerüst angenommen.

The fluorescence spectrum and chemical investigations were used to deduce a mechanism of formation of the "Wöhler"-silicon. A possible structure for this high polymer substance appears to be  $\text{Si}_6$ -rings within an oxygen framing.

Die intermetallische Verbindung Calciumdisilicid  $\text{CaSi}_2$  ist zu vielen interessanten Reaktionen befähigt. Vor der von *Kautsky* und Mitarbeitern<sup>1, 2</sup> gefundenen Siloxenchemie und den in jüngerer Zeit<sup>3-5</sup> isolierten Schichtverbindungen des Typs  $(\text{SiX})_n$  setzte bereits 1864 *Wöhler*<sup>6</sup> Calciumdisilicid mit Salzsäure um und erhielt in einer Festkörperreaktion ein gelbes Produkt, das er Silicon nannte\*. Die Struktur dieses *Wöhlerschen* Silicons ist bis heute unbekannt; über einige Untersuchungen darüber soll berichtet werden.

\* Um Verwechslungen mit den jetzt bekannten Organopolysiloxanen zu vermeiden, wird das von *Wöhler* gefundene Silicon heute als das „*Wöhlersche* Silicon“ bezeichnet.

<sup>1</sup> *H. Kautsky*, Z. anorg. allgem. Chem. **117**, 209 (1921).

<sup>2</sup> *H. Kautsky*, Z. Naturforsch. **7b**, 174 (1952).

<sup>3</sup> *E. Hengge*, Z. anorg. allgem. Chem. **315**, 298 (1962).

<sup>4</sup> *E. Hengge* und *U. Brychcy*, Z. anorg. allgem. Chem. **339**, 120 (1965).

<sup>5</sup> *E. Hengge* und *G. Scheffler*, Mh. Chem. **95**, 1450 (1964).

<sup>6</sup> *F. Wöhler*, Ann. Chem. Pharm. **127**, 255 (1863).

Ausgehend von der Wöhlerschen Umsetzung konnte *Kautsky* 1921<sup>1</sup> durch Milderung der Reaktionsbedingungen (verd. HCl, Lichtausschluß, Eiskühlung) ein Reaktionsprodukt isolieren, das er Siloxen nannte. Die Struktur dieses Siloxens ist von *Kautsky* aufgeklärt worden; sie ist in Abb. 1 wiedergegeben. Ersetzt man den Wasserstoff der SiH-Bindung im Siloxen durch andere Gruppen, so entstehen Derivate des Siloxens, von denen heute eine große Anzahl bekannt sind.

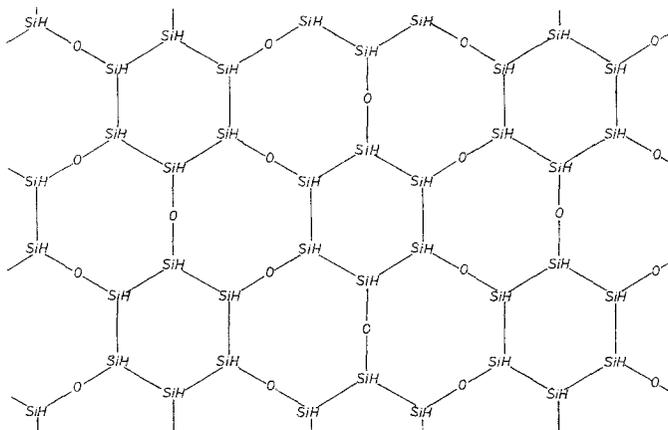
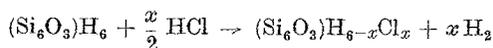
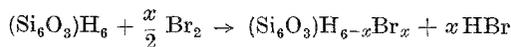


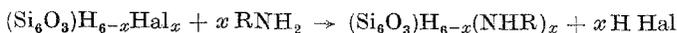
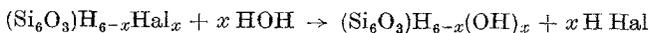
Abb. 1. Struktur des Silicons nach *Kautsky*

Zum weiteren Verständnis sei an einige Reaktionen des Siloxens erinnert. Halogene, vorzugsweise Chlor und Brom oder die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren, reagieren mit dem Wasserstoff der SiH-Bindung zu entsprechenden Halogenderivaten:



Je nach Art und Dauer der Einwirkung können nacheinander alle Wasserstoffatome ersetzt werden. Während Mono- und Disubstitutionsprodukte leicht gebildet werden, entstehen die höheren Substitutionsprodukte nur bei hohen Halogenkonzentrationen.

Die Halogensiloxene sind ihrerseits wieder zu weiteren Reaktionen befähigt. Alle Reaktionen der sehr aktiven Silicium—Halogen-Bindung lassen sich auch am Siloxen durchführen. So z. B. die Hydrolyse oder die Solvolyse mit Alkohol, Aminen usw.:



Die Reaktionsfähigkeit der Si-Halogengruppen ist in diesem Fall lediglich begrenzt durch die Platzverhältnisse auf der Siloxenoberfläche. Es treten nur solche Substituenten ein, die auf der Oberfläche Platz finden.

Die Stabilität der entstehenden Produkte ist unterschiedlich. Während die Alkoxy-Verbindungen gute Stabilität zeigen, sind die Hydroxy-Verbindungen des Siloxens äußerst labil. Verbindungen mit vielen OH-Gruppen, wie das Penta- oder das Hexahydroxysiloxen, neigen zu explosionsartigem Zerfall<sup>7</sup>.

Eine der hervorstechendsten Eigenschaften dieser Siloxenderivate ist ihre Farbe und Fluoreszenz. Wie wir in ausführlichen Untersuchungen vor einigen Jahren zeigen konnten<sup>8, 9</sup>, liegt die Ursache dieser Absorption und Fluoreszenz in dem Si<sub>6</sub>-Ring begründet. Über den verknüpfenden Sauerstoff und über die Substituenten mit freien Elektronenpaaren wird er mit zusätzlichen Elektronen versorgt und so eine erhöhte, vermutlich im Ring nicht lokalisierte Elektronendichte erzielt. Dies ergab sich aus eingehenden Untersuchungen der Fluoreszenz- und Reemissionspektren, die eine bathochrome Verschiebung mit steigender Anzahl und abnehmender Elektronegativität der Substituenten zeigen.

Von besonderem Interesse sind einige spektroskopische Beobachtungen, die auf die Fragen der Silicon-Struktur hinlenkten. Bei der Aufnahme der Fluoreszenz-Spektren der Hydroxyderivate zeigte sich, daß diese Verbindungen im starken Anregungslicht ausbleichen. Das Ausbleichen geht sehr schnell vor sich und macht es fast unmöglich, Fluoreszenzspektren der Hydroxyderivate aufzunehmen. Im Gegensatz dazu sind die Alkoxyderivate wesentlich beständiger, auch hier erfolgt jedoch ein Ausbleichen; eine messende Verfolgung mittels eines schnellregistrierenden Fluoreszenzspektralphotometers ist aber in diesem Fall möglich. Die Ergebnisse dieses Ausbleichens sind in Abb. 2 dargestellt. Der Ausbleichvorgang geht nicht etwa, wie zunächst anzunehmen wäre, so vor sich, daß das Fluoreszenzspektrum an Intensität verliert, sondern es erfolgt eine hypsochrome Verschiebung ohne wesentliche Intensitätsänderung bis zu einer bestimmten Wellenlänge. Erst dann nimmt die Intensität ab, und zwar wesentlich langsamer als die hypsochrome Verschiebung. Das Ausbleichen der Hydroxyderivate erfolgt in analoger Weise.

Bemerkenswert ist, daß die Grenzwellenlänge der hypsochromen Verschiebung genau mit dem Maximum des Fluoreszenzspektrums des Wöhlerschen Silicons übereinstimmt. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß beim „Ausbleichen“ der Hydroxy- bzw. Alkoxyderivate ein Stoff entsteht, der dem Wöhlerschen Silicon entspricht.

<sup>7</sup> H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allgem. Chem. **173**, 115 (1928).

<sup>8</sup> E. Hengge, Chem. Ber. **95**, 648 (1962).

<sup>9</sup> E. Hengge und K. Pretzer, Chem. Ber. **96**, 470 (1963).

Auch chemisch ist diese Übereinstimmung sehr plausibel. Im Gegensatz zur Siloxendarstellung erfolgt die Silicondarstellung bei hoher Salzsäurekonzentration ohne Lichtausschluß. Wie vorhin gezeigt, reagiert in

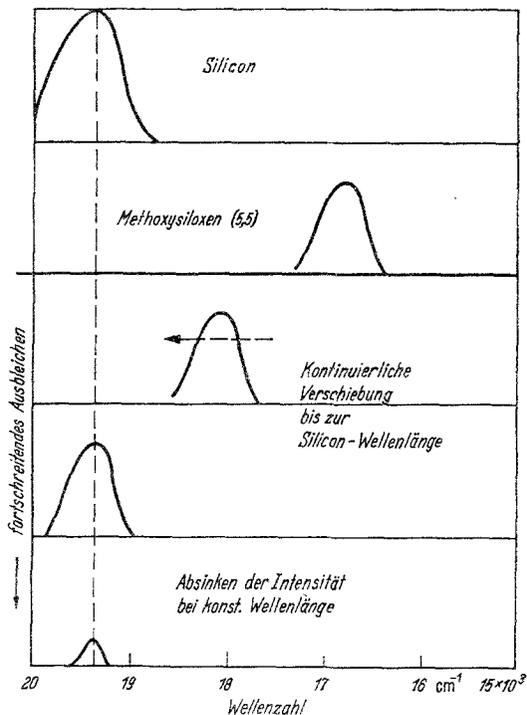
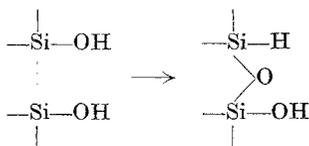


Abb. 2. Verschiebung des Fluoreszenzspektrums eines 5,5-Methoxysiloxens beim Bestrahlen mit UV-Licht

diesen Fällen das primär entstehende Siloxen unter teilweiser Chlorierung der SiH-Bindung. Im Zuge der Silicondarstellung wird anschließend mit Wasser verdünnt, was aber bedeutet, daß die entstandenen Chlorderivate hydrolysiert werden und Hydroxyderivate entstehen, die ihrerseits unter Lichteinwirkung oder Lichteinfluß den beobachteten Ausbleichvorgängen unterliegen. Die auftretende rote Farbe eines Hydroxysiloxens im Augenblick des Verdünnens beweist diesen Reaktionsablauf. Damit ist gezeigt, daß das Wöhlersche Silicon ein Ausbleichprodukt eines Hydroxysiloxens ist.

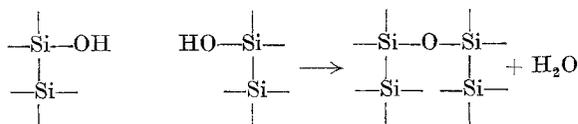
Noch keine Aussage ist aber über die Chemie des Ausbleichvorganges selbst gegeben. Es ist daher zu untersuchen, zu welchen Reaktionen die SiOH-Gruppe mit ihrer Umgebung, also mit anderen SiOH-Gruppen bzw. mit zweifellos vorhandenen SiH-Gruppen befähigt ist.

Die erste prinzipiell mögliche Reaktionsart wäre eine Umlagerung nach folgender Art:



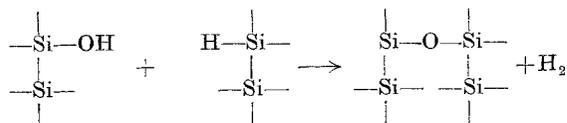
Diese Umlagerung, die von *Kautsky*<sup>7</sup> bereits als Zerfallsmechanismus hochsubstituierter Hydroxysiloxene angenommen wurde und die auch von *Schmeisser*<sup>10</sup> an anderen Substanzen gefunden wurde, tritt spontan und mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit auf. Es wird bei dieser Reaktion der Si<sub>6</sub>-Ring zerstört. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen über Farbe und Fluoreszenz des Siloxens wissen wir, daß im Augenblick der Zerstörung des Si<sub>6</sub>-Ringes Farbe und Fluoreszenz völlig verschwinden. Da der Ausbleichvorgang jedoch zu einem Produkt mit gelbgrüner Eigenfarbe und ebensolcher Fluoreszenz führt, kann der Si<sub>6</sub>-Ring durch den Ausbleichvorgang nicht zerstört werden.

Eine zweite mögliche Reaktionsart wäre die Kondensation zweier OH-Gruppen unter Wasseraustritt:



Eine solche Reaktion würde eine dreidimensionale Vernetzung der Schichten mit sich bringen. Reaktionen ähnlicher Art sind in der Chemie des Siliciums gut bekannt. Da der Wasseraustritt im Silicon schlecht nachweisbar ist, wurde versucht, den beim Ausbleichen der Alkoxyderivate zu erwartenden Dialkyläther nachzuweisen. Trotz ausführlicher Versuche ist dies in keinem Fall gelungen, so daß auch diese Reaktion als Hauptreaktion auszuschließen ist. Sie würde außerdem eine hohe OH-Gruppenkonzentration erfordern. Die hohe OH-Gruppenkonzentration dürfte im vorliegenden Fall nicht gegeben sein, da beim Verdünnen des Siliconbreies mit Wasser lediglich Hydroxyprodukte mit einem Substitutionsgrad von maximal 2—3 auftreten (kenntlich am Auftreten der roten Farbe).

Andererseits muß die SiH-Gruppe noch im wesentlichen Ausmaß vorhanden sein und es wäre eine Reaktionsweise



<sup>10</sup> *M. Schmeisser*, Z. Naturforsch. **11 b**, 278 (1956).

zu überprüfen. Auch in diesem Fall ist eine weitgehend dreidimensionale Verknüpfung zu erwarten sowie das Auftreten von Wasserstoff. Tatsächlich tritt beim Ausbleichen, also schon beim Stehenlassen von Silicon im Licht, so lebhaft Wasserstoffentwicklung auf, daß verschlossene Gefäße zersprengt werden können. Die Reaktion erfolgt auch in trockenem Zustand und unter strengem Sauerstoffausschluß, so daß Oxydationsreaktionen ausgeschlossen werden dürfen. Damit ist auch eine Reduktion des Wassers nicht die Ursache der Wasserstoffentwicklung. Bei den Alkoxyderivaten des Siloxens müßten im Falle dieser Reaktionsart Kohlenwasserstoffe abgespalten werden. Ausbleichversuche an Alkoxy-siloxenen von *Kautsky* und *Siebel*<sup>11</sup> zeigten tatsächlich entsprechende Kohlenwasserstoffe.

Damit ist die letztgenannte Reaktion zweifellos die Hauptreaktion beim Ausbleichen eines Hydroxysiloxens und damit beim Entstehen des Wöhlerschen Silicons. Naturgemäß können die anderen Reaktionsarten nicht völlig ausgeschlossen werden.

Wie ersichtlich, muß eine dreidimensionale Verknüpfung der einzelnen Siloxenschichten zu einem mehr oder weniger regellosen Gebilde erfolgen. Folgende Erscheinungen deuten tatsächlich auf eine dreidimensionale Verknüpfung im Falle der Siliconbildung.

1. Bei der Darstellung des Silicons aus Calciumdisilicid entsteht Calciumchlorid, das sich bei Siloxen und seinen Derivaten ohne Schwierigkeiten auswaschen läßt. Im Silicon bleiben trotz intensiven Waschens immer noch kleine wechselnde Mengen Chlorid eingeschlossen, die nicht entfernbar sind. Diese Erscheinung deutet auf eine dreidimensionale Vernetzung und auf einen Einschluß von Calciumchlorid.

2. Oberflächenmessungen nach der BET-Methode liefern bei Siloxen und Derivaten nach *Kautsky* und *Pfleger*<sup>12</sup> Werte von  $6,7 \cdot 10^2$  m<sup>2</sup>/g. Diese Werte entsprechen der zweidimensionalen Struktur des Siloxens und zeigen die volle Zugänglichkeit der Oberfläche. BET-Messungen von ausgebleichtem Siloxen zeigen dagegen eine eklatante Verkleinerung der Oberfläche auf nur  $0,47 \cdot 10^2$  m<sup>2</sup>/g. Diese enorme Verkleinerung auf weniger als ein Zehntel kann nur durch eine dreidimensionale Vernetzung hervorgerufen werden.

3. Siloxen und Derivate zeigen Eigenfarbe und Eigenfluoreszenz, aber keinerlei Phosphoreszenz. Im Gegensatz dazu tritt bei Silicon eine kräftige Tieftemperatur-Phosphoreszenz auf, deren Lebensdauer einige Sekunden und länger beträgt<sup>13</sup>. Der auffallende Wechsel in den Phosphoreszenzerscheinungen deutet auf einen Wechsel im Mechanismus hin. Während wir beim Siloxen und Derivaten eine Molekülfluoreszenz vor-

<sup>11</sup> *H. Kautsky* und *P. Siebel*, Z. anorg. allgem. Chem. **273**, 113 (1953).

<sup>12</sup> *H. Kautsky* und *H. Pfleger*, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 206 (1958).

<sup>13</sup> *H. Kautsky* und *H. Zocher*, Z. Physik **9**, 267 (1922).

liegen haben, scheint es sich beim Silicon eher um den Typ einer Kristallphosphoreszenz zu handeln. Auf Grund dieser experimentellen Beobachtungen erscheint die dreidimensionale Vernetzung in der Struktur des Silicons gesichert.

Die Reaktionsweise würde, ideale Durchführung vorausgesetzt, d. h., daß alle OH-Gruppen eine zur Reaktion geeignet stehende SiH-Bindung antreffen, folgende Struktur nahelegen: Si<sub>6</sub>-Ringe sind über Sauerstoffatome untereinander zu einer mehr oder weniger geordneten dreidimensionalen Struktur verknüpft. Die Bruttozusammensetzung würde sich dann dem Verhältnis Si : O = 1 : 1 nähern. Gleichzeitig müßte der Prozentgehalt an Si während des Ausbleichvorganges ansteigen, während der mit Lauge entwickelbare Wasserstoff abnehmen müßte. Die erhaltenen Analysenergebnisse: Silicon: 61,3% Si, mit Laugen entwickelbarer Wasserstoff: Si : H = 6 : 20; ausgebleichtes Silicon: 64,4% Si, Si : H = 6 : 18, zeigen tatsächlich diesen Gang und der Siliciumprocentsatz kommt den für die idealen Verhältnisse Si : O theoretisch zu fordernden nahe. Das sich ergebende Bild, Si<sub>6</sub>-Ringe als chromophore Zentren in einem Sauerstoffgerüst, würde auch gut dem Phosphoreszenzverhalten des Silicons entsprechen.

Silicon selbst wäre demnach ein Siloxenderivat uneinheitlicher Natur mit noch vorhandenen SiOH-Gruppen, SiH-Gruppen und bereits geknüpften dreidimensionalen Si—O—Si-Bindungen. Damit dürfte ein erster Einblick in die bisher unbekannte Struktur des Silicons erhalten sein.

*Darstellung des Silicons:* 3 g CaSi<sub>2</sub> (Korngröße ung. 1 mm) wurden in einer Frittenapparatur<sup>14</sup> mit 50 ml HCl (1 : 1) behandelt. Das zur Verdünnung der Säure verwendete Wasser war ausgekocht, um den Sauerstoff möglichst fernzuhalten. Nach 4 Stdn. Reaktionsdauer wurde abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Ca<sup>++</sup>-Ionen mehr nachweisbar waren. Das entstandene gelbe bis gelbrote Silicon wurde im Diffusionspumpenvak. getrocknet (4 Stdn.).

*Ausbleichen:* Das getrocknete Silicon wurde unter N<sub>2</sub> in ein zylindrisches Gefäß übergeführt, dessen Durchmesser gleich der Länge eines Magnetrührstäbchens war. Unter Rühren wurde an der HV-Apparatur evakuiert und 12 Stdn. mit UV-Licht (366 nm einer 500-W-Lampe) bestrahlt. Das entstandene Produkt ist von gelb-weißer Farbe und fluoresziert gelb.

*Analyse:* Die Bestimmung des Siliciums und des mit Lauge entwickelbaren Wasserstoffs wurde nach der in der Siloxenchemie üblichen Weise vorgenommen<sup>15</sup>. Die Fluoreszenzspektren und die Ausbleichvorgänge wurden mit einem speziellen Fluoreszenzspektralphotometer<sup>16</sup> vermessen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung der Arbeiten gedankt.

<sup>14</sup> H. Kautsky und H. Hirsch, Z. anorg. allgem. Chem. **170**, 1 (1928).

<sup>15</sup> H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allgem. Chem. **144**, 197 (1925).

<sup>16</sup> E. Hengge, H. G. Krüger und H. Kubse, Chemie-Ing. Technik **32**, 355 (1960).