

Zur Darstellung der Schichtverbindungen $(\text{SiH})_n$ und $(\text{SiF})_n$

Von

E. Hengge und G. Olbrich

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 6. März 1970)

Aus schichtförmig gebauten $(\text{SiCl})_n$ bzw. $(\text{SiBr})_n$ läßt sich durch vorsichtige Fluorierung mit SbF_3 das entsprechende $(\text{SiF})_n$ herstellen. Durch Hydrierung von $(\text{SiBr})_n$ mit LiAlH_4 entsteht $(\text{SiH})_n$. Die Eigenschaften der beiden neuen Verbindungen werden beschrieben.

Preparation of Layered $(\text{SiH})_n$ and $(\text{SiF})_n$ resp.

Careful fluorination of $(\text{SiCl})_n$ - or $(\text{SiBr})_n$ -layers with SbF_3 yields $(\text{SiF})_n$. LiAlH_4 reacts with $(\text{SiBr})_n$ to $(\text{SiH})_n$. The properties of these two new compounds are described.

Eine Klasse von Si-Verbindungen des Typs $(\text{SiX})_n$ mit Schichtstruktur ist durch Umsetzungen des Calciumsilicides CaSi_2 bekanntgeworden. In der Struktur des CaSi_2 sind Si-Schichten vorgebildet^{1, 2}; bei Ersatz des Calciums durch andere Atome oder Atomgruppen erhält man die Verbindungen $(\text{SiX})_n$ ³.

Anschließend an eine Untersuchung von *Kautsky* und *Haase*⁴, in der die Si-Schicht allein als „lepidoides Silicium“ durch Reaktion von CaSi_2 mit SbCl_3 isoliert wurde, gelang die Darstellung der ersten $(\text{SiX})_n$ -Verbindung dieses Typs durch Reaktion mit JCl ⁵:



Das gelbe $(\text{SiCl})_n$ bzw. das analog mit JBr entstehende gelbbraune $(\text{SiBr})_n$ erwiesen sich als wertvolle Ausgangsverbindungen zur Darstellung weiterer $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen. So entstehen durch Reaktion der Si-Halogenbindung Alkoxy- und Alkylderivate:

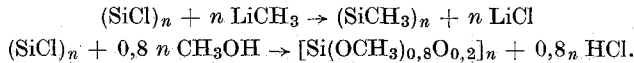
¹ *J. Böhm* und *O. Hassel*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **160**, 152 (1927).

² *K. H. Janzon*, *H. Schäfer* und *A. Weiss*, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1544 (1968).

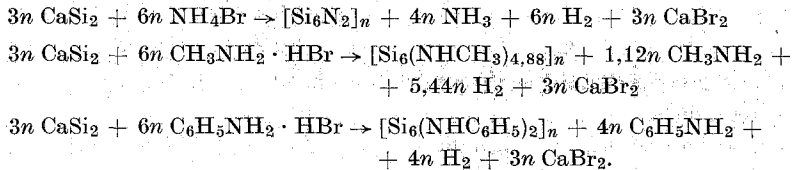
³ *E. Hengge*, *Fortschr. chem. Forsch.* **9**, 145 (1967).

⁴ *H. Kautsky* und *L. Haase*, *Chem. Ber.* **86**, 1226 (1953).

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



Eine weitere Serie von (SiX)_n-Verbindungen entsteht bei der Reaktion von Ammonsalzen mit CaSi₂ in trockenem Zustand^{6, 7}:



Allen beschriebenen Reaktionen ist gemeinsam, daß sie zwar im Prinzip quantitativ verlaufen, jedoch nur, solange die Gruppe X auf der Oberfläche der Si-Schicht Platz findet. Wie aus Kalottenmodellen und Analysen zu ersehen ist, tritt vollkommener Austausch praktisch nur bei CH₃, Cl und Br ein; OCH₃-, NHCH₃-Gruppen u. a. können nicht mehr alle Plätze besetzen, sie sind zu groß.

Ist eine quantitative Umsetzung aus sterischen Gründen unmöglich, so bleibt entweder ein Teil der Bindungen unumgesetzt oder es bilden sich, je nach Reaktionsbedingungen, Radikalstellen. Bei milden Reaktionsbedingungen ist es auf diese Weise möglich, ein radikalisiertes Silicium bei der Reaktion von JBr mit CaSi₂ zu erhalten.

Schließlich ist es in jüngster Zeit noch gelungen⁸, eine entsprechende Schwefel-Verbindung (SiS)_x herzustellen, in der S—S-Brücken vorliegen. Auch ein unvollkommener Austausch mit SCl-Gruppen ist möglich.

Alle dargestellten Verbindungen (SiX)_n zeigen Eigenfarbe, jedoch keine Fluoreszenz. Die Farbe verschwindet sofort mit der Zersetzung der Si—Si-Bindungen in der Schicht, z. B. durch Reaktion mit alkalisch-wäßrigen Medien.

Es war natürlich von besonderem Interesse, die Farbe der Verbindung in Zusammenhang mit den Eigenschaften zu setzen, um so zu versuchen, die Ursache der Farbe dieser Verbindungen zu ergründen. Erste Untersuchungen darüber ergaben⁹, daß offensichtlich die Elektronenabgabefähigkeit der Substituenten an die Si-Schicht wesentlich zur Farbe beiträgt. Um darüber mehr Aussagen treffen zu können, war es notwendig, weitere, noch unbekannte Derivate zu untersuchen. Vor allem erschien es wesentlich, (SiX)_n-Verbindungen mit extrem liegenden Substituenten, wie Fluor, sowie die Wasserstoffverbindungen (SiH)_n zu synthetisieren.

⁶ E. Hengge, Z. anorg. allgem. Chem. **315**, 298 (1962).

⁷ E. Hengge und U. Brychcy, Z. anorg. allgem. Chem. **339**, 120 (1965).

⁸ E. Hengge und G. Olbrich, Z. anorg. allgem. Chem. **365**, 321 (1969).

⁹ E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1461 (1964).

Ausgehend vom CaSi_2 , das durch Zusammenschmelzen von Calcium und Silicium beim langsamen Abkühlen der Schmelze erhalten wurde¹⁰, erfolgte die Bildung von $(\text{SiCl})_n$ und $(\text{SiBr})_n$ durch Reaktion mit JCl bzw. JBr nach einer modifizierten Vorschrift. Durch eine geringere Lösungsmittelmenge bei diesen Reaktionen und langsames Abkühlen nach Beendigung der Umsetzung gelang es, die Hauptmenge des entstandenen Jods in großen Kristallen zu erhalten. Durch Aufwirbeln kann die Substanz davon abdekantiert werden; so erübrigt sich das Zentrifugieren unter Schutzgas.

Um aus diesen Ausgangsprodukten zum $(\text{SiF})_n$ zu kommen, muß man versuchen, durch Fluorierungsmittel einen Halogenaustausch vorzunehmen. Die Fluorierung darf dabei nicht zu intensiv sein, da sonst infolge der hohen Bildungstendenz der SiF -Bindung auch die SiSi -Bindungen gespalten werden und die Schicht abgebaut wird. So erweist sich HF als zu starkes Fluorierungsmittel, während andererseits BF_3 und BF_3 -Ätherat nicht reagieren.

Als geeignet erweisen sich schließlich ionische Fluoride, wobei ZnF_2 wegen der zu geringen Löslichkeit im verwendeten Äthylenglykoldimethyläther nicht reagiert. Dagegen brachte SbF_3 unter geeigneten milden Bedingungen den gewünschten Erfolg. Allerdings tritt auch hier ein teilweiser Abbau ein (ein Teil des Siliciums löst sich zu niedermolekularen Verbindungen), der Großteil der Schicht bleibt aber erhalten. Interessanterweise tritt bei der Reaktion metallisches Sb auf, das mit sehr verdünnter benzolischer Brom-Lösung entfernt werden konnte. Dieses Reduktionsprodukt kann entweder aus der Reaktion der SiSi -Bindung (Schichtabbau) stammen, oder es treten Disproportionierungsreaktionen ($5 \text{Sb}^{\text{III}} \rightarrow 3 \text{Sb}^{\text{V}} + 2 \text{Sb}$) auf.

Als Reaktionsprodukt verbleibt ein hellgelbes Pulver, das an der feuchten Luft raucht und sofort ausbleicht. Als Begleitsubstanz enthält es noch CaCl_2 , das — wie bei den anderen Halogensiliciumverbindungen $(\text{SiX})_n$ — nicht entfernt werden kann, da alle Lösungsmittel für CaCl_2 mit der SiX -Bindung reagieren würden.

Interessant ist die Lage der Si—F -Valenzfrequenz, die mit 725 cm^{-1} extrem tief liegt. Die tiefe Lage bedeutet eine sehr schwache SiF -Bindung, die vermutlich durch eine hohe negative Partialladung der Si -Schicht verursacht ist.

Diese Verschiebung steht im Einklang mit den von *Bürger*¹¹ gefundenen Verschiebungen im Tris(trimethylsilyl)silan und mit der Verschiebung der νSiH -Bande im $(\text{SiH})_n$.

Versuche, ein $(\text{SiJ})_n$ herzustellen, scheiterten. CaSi_2 reagiert zwar langsam mit Jod im Bombenrohr, jedoch beginnt die Zersetzung der

¹⁰ E. Hengge, Chem. Ber. **95**, 645 (1962).

¹¹ H. Bürger und W. Kilian, J. Organomet. Chem. **11**, 423 (1968).

Schicht und die Bildung von SiJ_4 und Si_2J_6 , ehe $(\text{SiJ})_n$ gebildet wird. Vermutlich ist das Jod-Atom zu groß, so daß keine vollständige Besetzung der Si-Schicht mit Jod zu realisieren ist.

Polysilan $(\text{SiH})_n$

Zur Darstellung eines polymeren Siliciumwasserstoffes $(\text{SiH})_n$ mit Schichtstruktur kann man entweder von CaSi_2 ausgehen und durch geeignete Reagentien, z. B. HCl , eine Umsetzung zu $(\text{SiH})_n$ versuchen, oder man benützt die halogenierte Schicht $(\text{SiX})_n$ mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$ als Ausgangsprodukt und hydriert diese.

CaSi_2 reagiert nach *Schott*¹² mit Chlorwasserstoff in Äthanol, wobei die Schicht teilweise mit Wasserstoff, teilweise mit Chlor und OR-Gruppen besetzt wurde. Wir versuchten daher, CaSi_2 ohne Alkohol direkt mit gasförmigen HCl umzusetzen. Nach 4 Tagen bei 120° war ein braunschwarzes Pulver entstanden, das nach der Analyse neben CaCl_2 vor allem radikalische Si-Schichten enthielt. Weder durch das UR-Spektrum noch durch den mit Laugen entwickelbaren Wasserstoff war Wasserstoff, an Si gebunden, nachweisbar. Ebenso war der Versuch mit HJ im Bombenrohr (4 Monate bei Raumtemp.) erfolglos, es kam zu keiner Reaktion.

Aussichtsreicher dagegen erschien die Hydrierung der entsprechenden Halogenverbindungen $(\text{SiX})_n$. Als Hydrierungsmittel empfehlen sich vor allem komplexe Hydride, vorzugsweise NaBH_4 und LiAlH_4 . Dem Bromderivat $(\text{SiBr})_n$ ist hier Vorzug zu geben, da die dann entstehenden Bromide (NaBr bzw. LiBr) in dem als Lösungsmittel verwendeten Äther besser löslich sind als die Chloride.

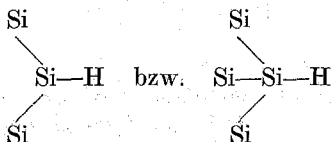
Es ergab sich, daß LiAlH_4 in Äther am besten geeignet war. Allerdings ist streng darauf zu achten, daß die LiAlH_4 -Lösung völlig klar ist und durch strengsten Feuchtigkeitsausschluß auch während der Reaktion keine Spur alkalischer Reaktion auftritt. In diesem Fall würden SiSi - und SiH -Bindungen sofort unter Hydrolyse Sauerstoff aufnehmen.

Das erhaltene $(\text{SiH})_n$, das als Begleitsubstanz noch CaBr_2 enthält, das mit Äther nicht quantitativ auswaschbar ist, erweist sich als ein ockerfarbenes Pulver, das bereits mit Wasser Wasserstoff entwickelt und an der Luft selbstentzündlich ist. Es ist nur unter reinstem Stickstoff längere Zeit haltbar. Das Verhältnis $\text{Si} : \text{H}$ (feststellbar aus der Zunahme des mit Lauge entwickelbaren Wasserstoffes) war bei den besten Produkten genau 1 : 1, in manchen Fällen etwas schlechter (z. B. 1 : 0,9).

Im IR-Spektrum zeigt sich eine starke SiH -Bande bei 2100 cm^{-1} . Die Frequenz dieser Schwingung liegt für eine SiH -Valenzschwingung

¹² G. Schott und D. Naumann, Z. anorg. allgem. Chem. **291**, 103, 112 (1957).

sehr tief. Ebenfalls bei 2100 cm^{-1} liegt die SiH-Schwingung nur bei ringförmigen Silanen, noch tiefer liegt sie im Tris(trimethylsilyl)silan, in dem Bürger¹¹ einen Wert von 2055 cm^{-1} gefunden hat. Diese tiefe Lage, die offensichtlich typisch für Systeme der Form



ist, bestätigt einerseits die Struktur der Verbindung $(\text{SiH})_n$ und zeigt andererseits, daß den Si-Atomen in der Schicht eine hohe negative Partialladung zukommt, wodurch es zu einer Schwächung der SiH-Bildung kommt.

Wie die früher dargestellten Derivate zeigen auch $(\text{SiH})_n$ und $(\text{SiF})_n$ Eigenfarben, aber keine Fluoreszenz. Mit den beiden neuen Derivaten erscheint es nun aber aussichtsreich, den Zusammenhang zwischen Farbe und Substituent genauer festlegen zu können. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchung beschäftigt sich die folgende Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Überlassung von Geräten gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsschluß ausgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff, der mit BTS-Katalysator der Fa. BASF bei einer Temperatur von 100° von Sauerstoff befreit und anschließend mit Silicagel und P_4O_{10} getrocknet wurde. Alle Lösungsmittel waren zweimal unter Stickstoff destilliert, Benzol und Äther wurden mit LiAlH_4 , CS_2 mit P_4O_{10} getrocknet.

Darstellung des $(\text{SiF})_n$

3,5 g $(\text{SiCl})_n$ wurden in 100 ml Benzol unter N_2 mit 3,5 g SbF_3 (100% Überschuß, zweimal unter Stickstoff bei 180° im Ölpumpenvakuum sublimiert) 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach dieser Zeit war das Reaktionsgemisch schwarz gefärbt. Es wurde in einer Frittenapparatur unter N_2 abgesaugt und anschließend mit einer benzol. Br_2 -Lösung behandelt, um das entstandene elementare Antimon herauszulösen. Nach Auswaschen mit Benzol wurde im HV getrocknet, es resultierte ein hellgelbes Pulver.

Si: 23,9%; Ca: 17,9%; Cl: 32,0%; F: 16,3%; daraus resultierende Summenformel: $\text{SiF} + (\text{CaCl}_{2,04})_{0,56}$; mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff: Si : $\text{H}_2 = 1 : 1,28$ (theor. 1 : 1,5).

Umsetzung von CaSi_2 mit Jod

Bei Behandlung von CaSi_2 mit Jod in CCl_4 unter Rückfluß wurde immer das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

3 g CaSi_2 wurden mit 20 g Jod unter N_2 in ein Bombenrohr eingeschmolzen und drei Tage bei 120° gehalten. Das entstandene Produkt wurde nach Abpumpen des überschüssigen Jods bei Raumtemp. einer Sublimation unterworfen (50° , Ölpumpenvak.), wobei SiJ_4 isoliert werden konnte, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Nach Auswaschen des Rückstandes mit CS_2 verblieb ein dunkelgrauer Feststoff, der sich als CaSi_2 erwies. Bei einer Reaktionstemperatur von 70° und einer Reaktionszeit von 14 Stdn. entstand ein dunkelbraunes Produkt.

Si: 8,4%; Ca: 12,1%; J: 74,7%; daraus resultierende Summenformel: $\text{SiCa}_{1,01}\text{J}_{1,96}$.

Die Wiederholung bei 105° und mit einer Reaktionszeit von 55 Stdn. ergab ebenfalls nach Auswaschen mit CS_2 ein dunkelbraunes Produkt.

Si: 13,0%; Ca: —; J: 78,1%; daraus resultierende Summenformel: $\text{SiJ}_{1,30}$.

Umsetzung von CaSi_2 mit HCl

Feingemahlener CaSi_2 wurde unter N_2 in ein Rohr gefüllt, das von außen mit einem Heizband auf 120° gehalten wurde. Durch das Rohr leitete man einen langsamen Strom von trockenem HCl , die Reaktionszeit betrug vier Tage. Es wurde ein dunkelbraunes Produkt erhalten, das im Hochvakuum von Gasresten befreit wurde.

Si: 28,7%; Ca: 21,4%; Cl: 44,1%; daraus resultierende Summenformel: $(\text{SiCl}_{0,02})_n + (\text{CaCl}_2)_{0,52}$; mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff: $\text{Si} : \text{H}_2 = 1 : 1,46$.

Reaktion von $(\text{SiBr})_n$ mit LiAlH_4

Zu 2,3 g $(\text{SiBr})_n$ in 100 ml Äther wurde langsam unter Rühren eine Lösung von ungefähr 25 mmol LiAlH_4 in Äther, die frisch dargestellt worden war, getropft. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde in eine Frittenapparatur übergeführt, abgesaugt und mit 200 ml Äther in kleinen Portionen ausgewaschen. Nach der Trocknung im Hochvak. wurde ein ockerfarbenedes Produkt erhalten.

Si: 22,9%; Ca: 13,6%; Br: 54,1%; H: 0,8%; daraus resultierende Summenformel $(\text{SiH})_n + (\text{CaBr}_2)_{0,42}$. Die Zunahme des mit Laugen entwickelbaren Wasserstoffes gegenüber dem Ausgangsmaterial betrug 0,9 Mole H_2/Si (theor. 1 Mol H_2/Si).