

Spektroskopische und physikalische Daten von Jodsilanen

Beiträge zur Chemie des Siliciums und Germaniums,
21. Mitt.¹

Von

F. Fehér, A. G. Wronka² und B. Mostert³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 18. Mai 1972)

Spectroscopic and Other Physical Investigations of Silanyl Iodides

Density, vapour pressure and molecular refraction as well as the corresponding atom increments and bond increments of the iodine derivatives of the silanes SiH_4 , Si_2H_6 and Si_3H_8 are communicated. The Raman spectra of SiH_3J , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ and $\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$ are recorded and assigned.

Von den Jodderivaten der Silane SiH_4 , Si_2H_6 und Si_3H_8 werden Dichte, Dampfdruck und Molrefraktion sowie die entsprechenden Atom- und Bindungsinckremente mitgeteilt. Die Ramanspektren von SiH_3J , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ und $\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$ werden aufgenommen und zugeordnet.

Über die schon vor längerer Zeit erfolgte Darstellung von Jodderivaten der Silane Si_2H_6 und Si_3H_8 durch Umsetzung der entsprechenden Siliciumwasserstoffe mit elementarem Jod wurde in einer vorhergehenden Arbeit berichtet¹. Die von uns ebenfalls schon vor einigen Jahren erhaltenen und aus äußeren Gründen bisher noch nicht veröffentlichten Ergebnisse ramanspektroskopischer und physikalisch-chemischer Untersuchungen an diesen Verbindungen werden in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt. Zur Darstellung von Jodsilanen durch Umsetzung in inerten Lösungsmitteln vergleiche ⁴.

1. Ramanspektren

Die Ramanspektren von SiH_3J , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ ¹ und $\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$ (Isomerenmisch von $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{J}$ und $\text{SiH}_3\text{SiHJSiH}_3$)¹ wurden mit dem Prismenspektrographen der Fa. Hilgers und Watt aufgenommen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Ramanspektren der Jodsilane SiH_3J , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ und $\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$

SiH_3J	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$	$\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$ (Isomerengemisch)	Zuordnung
2205 (2)	2160 (10)	2181 (4)	} ν_{SiH}
2180 (10)		2149 (18)	
		2090 (1)	
		2047 (1)	
926 (3)	924 (5)	989 (2)	} δ_{SiH_x}
874 (2)		921 (5)	
593 (2)	854 (1)		} $t_{\text{SiH}_2} + \gamma_{\text{SiH}_2}$
	674 (3)		
	517 (1,5)		
			} r_{SiH_3}
	446 (6)	392 (3)	
	394 (1)	354 (4)	ν_{SiSi}
			r_{SiH_2}
351 (9)	325 (7)	323 (4)	} ν_{SiJ}
		301 (1)	
	109 (3)		δ_{SiSiJ}

ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung, r = Rocking-schwingung, γ = Waggsschwingung, t = Twistschwingung, in Klammern Intensität der Ramanlinien.

Als Erregerfrequenz wurde die blaue Hg-Linie ($22\,938\text{ cm}^{-1}$, Hg-e) benutzt. Als Filter diente eine Lösung von 0,025% Kristallviolettperchlorat und 0,02% 9,10-Dibromanthracen in gleichen Teilen Toluol und Methanol. Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf Iiford-Selechrom-Platten.

Nach *Emeléus et al.*⁵ wird aus Jodderivaten des Monosilans mit UV-Licht schnell elementares Jod in Freiheit gesetzt. Bei unseren Versuchen konnten wir keine ausgesprochene Lichtempfindlichkeit der Jodsilane feststellen. Bei Bestrahlen mit einer Quecksilberlampe zur Aufnahme der Ramanspektren trat keine sichtbare Veränderung der Proben ein.

Von den im Trisilanyljodid-Isomerengemisch beobachteten SiJ-Streckschwingungen: 323 und 301 cm^{-1} ist, entsprechend den C—J-Streckschwingungen der Propyljodide (n-Propyljodid: 502 cm^{-1} , i-Propyljodid: 489 cm^{-1})⁶, die kürzerwellige dem 1-Jodtrisilan und die längerwellige dem 2-Jodtrisilan zuzuordnen. Aus dem Intensitätsverhältnis der Si—J-Streckschwingungen kann man auf einen Gehalt von etwa 80% n-Trisilanyljodid und 20% i-Trisilanyljodid im vorliegenden Isomerengemisch schließen.

Aus den beobachteten Frequenzen wurden die Kraftkonstanten des Silyljodids und des Disilanyljodids nach einem Zweimassen- bzw. Dreimassenmodell unter Verwendung der kovalenten Bindungsradien berechnet (vgl. Tab. 2). Nach den Kraftkonstanten des Disilanyljodids sind die Si—Si-Bindung und die Si—J-Bindung etwa gleich stark.

Tabelle 2. Kraftkonstanten ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-5}$) des SiH_3J und $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$

$\text{SiH}_3\text{J}_{(\text{fl})}$	$\text{SiH}_3\text{J}_{(\text{g})}^8$	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}_{(\text{fl})}$
f_{SiH} : 2,80	2,80	f_{SiSi} : 1,58
f_{SiJ} : 1,81	1,95	f_{SiJ} : 1,50
		d : 0,12
ν_{SiH} : 2180 cm^{-1}		ν_1 : 446 cm^{-1} (ν_{SiSi})
ν_{SiJ} : 351 cm^{-1}		ν_2 : 325 cm^{-1} (ν_{SiJ})
		ν_3 : 109 cm^{-1} (δ_{SiSiJ})

2. Dichte, Molvolumen und Volumeninkremente

In Tab. 3 sind Dichten und Molvolumen der Jodsilane zusammengestellt. Die Bestimmung erfolgte in für die Untersuchung selbstentzündlicher Substanzen entwickelten Spezialküvetten, in die das Silan mit einer Injektionsspritze eingefüllt wurde⁹. Die (für Ausbeutebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen durch Volumenmessung erforderliche) Temperaturabhängigkeit der Dichte des Disilanyljodids ergibt sich aus den Werten bei 0 und 20 °C (vgl. Tab. 3) zu:

$$d = 1,764 \cdot (1 - 0,956 \cdot 10^{-3} t) \quad (t = \text{°C}).$$

Tabelle 3. Dichte und Molvolumen von Jodsilanen bei 20 °C

	d ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	M	V ($\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$)
SiH_3J	1,987 ⁵	158,00	79,50
$\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$	1,730	188,08	108,71
	1,764 (0 °C) ⁷		
$\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}^*$	1,558	218,24	140,08
SiH_2J_2	2,730 ⁵	283,12	103,71
$\text{Si}_2\text{H}_4\text{J}_2^*$	2,439	313,99	128,79
$\text{Si}_3\text{H}_6\text{J}_2^*$	2,093	344,14	164,42

* Isomerengemisch.

Aus den Molvolumina von Silyljodid, Disilanyljodid und Trisilan wurden angenäherte Volumeninkremente ($\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$) für Wasserstoff, Silicium und Jod unter Annahme einer Additivität innerhalb der Jodsilane berechnet:

Wasserstoff	15,2
Silicium	1,2
Jod	35,8

Einen Vergleich der gemessenen Molvolumina und der aus diesen Inkrementen berechneten Werte zeigt Tab. 4.

Tabelle 4. Aus den Atominkrementen berechnete Molvolumina der Jodsilane

	V (cm ³ · Mol ⁻¹)		Abweichung, %
	ber.	exp.	
SiH ₃ J	79,49	79,50	0,01
Si ₂ H ₅ J	111,01	108,71	2,1
Si ₃ H ₇ J*	142,53	140,08	1,7
SiH ₂ J ₂	97,10	103,71	6,4
Si ₂ H ₄ J ₂ *	128,62	128,74	0,1
Si ₃ H ₆ J ₂ *	160,14	164,42	2,6
Si ₃ H ₈	124,92	124,94	0,01

* Isomerengemisch.

3. Dampfdruck

Der Dampfdruck (Torr) der Jodsilane beträgt bei 0 °C: Silyljodid 124 (123,5)⁵; Disilanyljodid 10 (9,5)⁷; Disilanyldijodid < 1; Trisilanyljodid < 1.

4. Brechungsindex und Molrefraktion

Der Brechungsindex und die Molrefraktion der Jodsilane sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Bindungsrefraktion der Si—J-Bindung berechnet sich unter Berücksichtigung der Werte für die Si—H- und die Si—Si-Bindung (3,20 bzw. 5,65)¹⁰ zu 15,93.

Tabelle 5. Brechungsindex und Molrefraktion der Jodsilane

	n_D^{20}	R_M (cm ³ /Mol)
SiH ₃ J	1,5703	26,10
Si ₂ H ₅ J	1,5932	36,85

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

¹ XX. Mitt.: *F. Fehér, B. Mostert, A. G. Wronka und G. Betzen*, Mh. Chem. **103**, 959 (1972).

² *A. G. Wronka*, Dissertation Univ. Köln 1961.

³ *B. Mostert*, Dissertation Univ. Köln 1961.

⁴ *F. Fehér, P. Plichta und R. Guillery*, Chem. Ber. **103**, 3028 (1970).

⁵ *H. J. Emeléus, A. G. Maddock und C. Reid*, J. Chem. Soc. [London] **1941**, 353.

⁶ *K. W. F. Kohrausch*, Ramanspektren. Leipzig: Akad. Verl.-Ges., 1943.

⁷ *L. G. L. Ward* und *A. G. MacDiarmid*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2151 (1960).

⁸ *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 71. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1966.

⁹ *F. Fehér*, *G. Kuhlbörsch* und *H. Lühleisch*, *Z. Naturforsch.* **14 b**, 466 (1959), *Z. anorg. allgem. Chem.* **303**, 294 (1960).

¹⁰ *B. C. Warrick*, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2455 (1946).