

## Über neue Siliciumschichtverbindungen aus Calciumdisilicid\*

Edwin Hengge\*, D. Schiefer und A. Baumegger

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

### New Silicon Compounds with Laminated Structure from Calciumdisilicide

**Summary.**  $(\text{SiCl})_n$  is a high polymeric compounds with a layered structure, yielded from the layer lattice  $\text{CaSi}_2$  with  $\text{ICl}$ . New compounds were formed on the surface of these layers by action of polyvalent alcohols like ethanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol and glycerine. BET and IR measurements and the analysis show that all OH groups of the alcohols react with the Si–Cl linkage on one layer, forming a handle structure.  $(\text{SiCl})_n$  also reacts with trimethylaluminum, forming a polymeric methylsilicon  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ .

**Keywords.** Laminated structure of silicon compounds; Alkoxy polysilanes; Calcium disilicide.

### Einleitung

Calciumdisilicid kristallisiert in einem Schichtgitter, das aus Si-Schichten und Ca-Ionen aufgebaut ist. Die Si-Schichten bestehen aus nicht ebenen  $\text{Si}_6$ -Ringen (Sesselform), bienenwabenartig verknüpft. Bereits in unseren früheren Arbeiten konnten wir zeigen, daß aus dieser Atomanordnung durch Entfernen der Ca-Ionen schichtförmige polymere Siliciumverbindungen entstehen [1].

So läßt sich durch Reaktion mit Iodchlorid ein polymeres Siliciumchlorid  $(\text{SiCl})_n$  herstellen [2]. Die hohe Reaktivität der Si–Cl-Bindung erlaubt es, aus diesem polymeren, schichtförmig aufgebauten Siliciummonochlorid weitere Derivate herzustellen, und bereits vor einiger Zeit stellten wir Alkoxyderivate [2],  $(\text{SiH})_n$  [3] und andere  $(\text{SiX})_n$ -Derivate mit  $X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{SR}$  [3, 4] usw. her.

Bemerkenswert an diesen Verbindungen ist ihre Struktur, die sich aus den Schichten des  $\text{CaSi}_2$  ableitet. Diese Schichten bleiben bei den topochemischen Reaktionen erhalten, nur die Ca-Ionen werden herausgelöst und durch andere Gruppen oder Atome ersetzt.

Substitutionsreaktionen auf der Si-Schicht laufen weitgehend stöchiometrisch ab, sofern auf der Schicht genügend Platz für den neu einzuführenden Substituenten ist.

\* Herrn Prof. Dr. J. Schurz zum 65. Geburtstag gewidmet.

Reaktionen dieser Siliciumschichtverbindungen eignen sich daher als Modelle für Oberflächenreaktionen auf Siliciumoberflächen und sind sowohl theoretisch als auch für die Technologie der Oberflächenbehandlung des Siliciums von Interesse. Darüber hinaus hat die nähere Kenntnis von Schichtverbindungen des Siliciums auch direktes technisches Interesse, etwa zur Erzeugung schichtförmig gebauter Blättchen aus Siliciumcarbid, die aus  $(\text{SiCH}_3)_n$  durch Pyrolyse gebildet werden könnten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung neuer Alkoxyderivate aus mehrwertigen Alkoholen und Versuchen zur Herstellung von  $(\text{SiCH}_3)_n$  als Ausgangsmaterial für SiC.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Darstellung neuer Alkoxyderivate*

Polymeres, schichtförmig gebautes Siliciummonochlorid reagiert mit Methanol unter Bildung eines Methoxyderivates [2]. Die gewinkelt gebaute  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe benötigt jedoch zuviel Platz, um alle Cl-Atome zu ersetzen, daher bleibt ein Teil des Chlors auf der Si-Schicht nicht austauschbar. Die erhaltene Zusammensetzung ist ungefähr  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_{0.8}\text{Cl}_{0.2}]_n$ . Schätzt man den Platzbedarf aus der bekannten Größe der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe und dem vorhandenen Platz auf der Oberfläche ab, erhält man exakt diese Zusammensetzung. Bei Vergrößerung des Alkylrestes wird der Platzbedarf natürlich größer und der Substitutionsgrad sinkt ab. Über diese Ergebnisse wurde bereits vor längerer Zeit berichtet [2].

Es war jetzt von Interesse, das Verhalten zweiwertiger Alkohole zu untersuchen. Das Chlor im  $(\text{SiCl})_n$  sollte durch Reaktion mit zwei- und dreiwertigen Alkoholen (Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Glycerin) durch Alkoxygruppen ersetzt werden. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Art der Verknüpfung der bi- und trifunktionellen Alkohole gelegt werden. Es bestehen drei prinzipielle Möglichkeiten der Bindung dieser Alkohole auf der Schicht:

1. Nur eine der Hydroxylfunktionen reagiert, die andere OH-Gruppe reagiert nicht mit der Si – Cl-Bindung und bleibt erhalten.
2. Beide OH-Gruppen reagieren und verknüpfen verschiedene Si-Schichten miteinander.
3. Beide OH-Gruppen reagieren und bilden eine Brücke auf einer Si-Schicht (innerhalb eines  $\text{Si}_6$ -Ringes oder unter Überbrückung von zwei  $\text{Si}_6$ -Ringern).

Durch nähere Untersuchung der zu synthetisierenden Derivate sollte diese Frage beantwortet werden. Erschwerend bei diesen topochemischen Reaktionen ist, daß alle Verunreinigungen, die im  $\text{CaSi}_2$  enthalten sind, auch im fertigen Produkt verbleiben, und daß allfällige Nebenreaktionen in und auf der Schicht Störungen in der Zusammensetzung geben können. So wird es verständlich, daß die analytisch ermittelte Zusammensetzung nicht den ideal zu erwartenden Verhältnissen entspricht.

Ausgangsmaterial war Calciumdisilicid, das nach der analytischen Zusammensetzung und dem „Wasserstoffwert“ (siehe exp. Teil) eine Reinheit von 94.6% hatte. Der Rest besteht aus freiem Silicium und einem geringen Sauerstoffanteil. Vor dem Einsatz mußte dieses  $\text{CaSi}_2$  in einer Achatkugelmühle unter Argon als Schutzgas vermahlen werden, um bei Vergrößerung der Oberfläche eine Oxidation zu unterbinden.

Polymeres Siliciummonochlorid, ein gelbbraunes Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln, wurde aus dem fein gemahlenden  $\text{CaSi}_2$  mit Iodchlorid in  $\text{CCl}_4$  in einer Zusammensetzung  $(\text{SiCl}_{0,98}) + \text{CaCl}_2$  mit etwa 3% freiem Silicium isoliert. Aus dem kleinen Fehlbetrag beim Chlor geht hervor, daß offensichtlich ein geringer Sauerstoffgehalt eine kleine Zahl der verfügbaren Si-Valenzen blockiert, was auch aus einer schwachen Si-O-Si-Bande im IR ersichtlich ist. Das begleitende  $\text{CaCl}_2$  kann aus dieser Substanz nicht ausgewaschen werden, da kein Lösungsmittel für  $\text{CaCl}_2$  bekannt ist, das nicht mit der SiCl-Bindung reagiert.

Das so erhaltene polymere schichtförmige Siliciummonochlorid wurde mit verschiedenen Alkoholen umgesetzt. Verwendet wurden Ethylenglykol, 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol und Glycerin. Die Reaktionen verlaufen im Prinzip wie bei den einwertigen Alkoholen, es entstehen gelbe bis braune Pulver, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Jedoch konnte bei den Alkoxyderivaten  $\text{CaCl}_2$  durch Auswaschen mit Alkohol entfernt werden. Durch den polymeren Aufbau sind die Verbindungen in allen Lösungsmitteln unlöslich, sofern sie nicht damit reagieren. In allen alkalischen Medien zersetzen sie sich augenblicklich unter Wasserstoffentwicklung, mit Salpetersäure reagieren sie unter Feuererscheinung. Bei Berührung mit der offenen Flamme verbrennen sie sprühend, unter Stickstoff sind sie jedoch unbegrenzt haltbar.

Aus der Elementarzusammensetzung ist ersichtlich, daß eine vollständige Belegung aller reaktionsfähigen Zentren nicht erreicht wird. Dies ist nicht weiter überraschend, wird doch schon bei der Methoxyverbindung eine 1:1-Substitution des Chlors nicht erreicht. Auch am Kalottenmodell, welches die Größenverhältnisse einigermaßen maßstabgetreu darstellt, ergibt sich das gleiche Bild: eine vollständige Substitution ist nicht möglich. Der weiter verminderte Substitutionsgrad durch die noch sperrigeren mehrwertigen Alkohole ist also im wesentlichen durch den erhöhten Platzbedarf bedingt. Der zunehmende Platzbedarf in der Reihe Ethylenglykol < 1,3-Propan-diol < 1,4-Butandiol hat, wie aus den Analysen ersichtlich, einen abnehmenden Substitutionsgrad auf der Si-Schicht zur Folge.

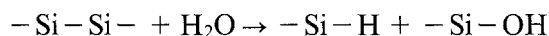
Bei der näheren Untersuchung der erhaltenen Produkte sollte primär festgestellt werden, ob die di- und trifunktionellen Alkohole nur mit einer OH-Funktion reagieren und ob noch freie OH-Gruppen vorhanden sind. In den zur Klärung angefertigten IR-Spektren wurden keine OH-Gruppen festgestellt, auch nicht bei Verwendung des trifunktionellen 1,2,3-Trihydroxypropans (Glycerin). Dies bedeutet, daß alle verfügbaren OH-Gruppen reagieren, wobei noch nicht geklärt ist, ob verschiedene Schichten miteinander verknüpft werden, oder ob nur eine Henkelbildung innerhalb einer Schicht erfolgt. Um dies näher zu untersuchen, wurden die spezifischen Oberflächen vom Ausgangsmaterial  $\text{CaSi}_2$ , von  $(\text{SiCl})_n$  und von den Methoxy-, Ethylenglykol- und 1,3-Propan-diol-Derivaten nach der Adsorptionsmethode von Brunauer, Emmet und Teller (BET-Methode) bestimmt. Wenn durch die mehrwertigen Alkohole die Schichten miteinander verknüpft werden, müßte sich dies in einer deutlichen Abnahme der Oberfläche im Vergleich zu den anderen Derivaten bemerkbar machen. Durch die Verknüpfung wären dann große Teile der Schichtoberfläche einer Adsorption nicht mehr zugänglich. Die BET-Oberflächenbestimmungen zeigen (Tabelle 1), daß eine enorme Vergrößerung der Oberfläche bei der ersten Reaktion von  $\text{CaSi}_2$  zu Siliciummonochlorid eintritt. Die Schichten werden aufgespaltet. Bei der Methoxylierung bleibt die Oberfläche nahezu gleich, bei der Substitution mit größeren Substituenten tritt eine geringfügige Ver-

**Tabelle 1.** Spezifische Oberflächen der Schichtverbindungen

Calciumdisilicid	2.4 m <sup>2</sup> /g
Siliciummonochlorid	152.2 m <sup>2</sup> /g
Methoxy-Produkt	157.5 m <sup>2</sup> /g
Glykol-Produkt	180.7 m <sup>2</sup> /g
Propandiol-Produkt	208.6 m <sup>2</sup> /g

größerung der Oberfläche um etwa 20 bis 40 m<sup>2</sup>/g ein. Dies bedeutet, daß keine Verknüpfung verschiedener Si-Schichten miteinander erfolgt; die geringfügige Vergrößerung der Oberfläche kann durch eine bessere Auffächerung der Schichten durch die großen Substituenten und damit einer verbesserten Zugänglichkeit der Schichten erklärt werden.

Darüber hinaus ist jedoch auch ein erhöhter Fehlbetrag in der Gesamtanalyse festzustellen. Offensichtlich tritt bei der Alkoxylierung zusätzlich in geringem Ausmaß eine Oxidation ein und Sauerstoff wird eingelagert. Dies ist aus der Elementarzusammensetzung (Differenz zu 100%) und aus den zu geringen Wasserstoffwerten zu sehen. Um eine Erklärung für diese Nebenreaktion zu finden, wurde das Filtrat einer Alkoxylierungsreaktion, der Reaktion von (SiCl)<sub>n</sub> mit 1,4-Butandiol, einer näheren Untersuchung unterzogen. Die GC/MS-Untersuchung zeigt, daß bei der Reaktion Tetrahydrofuran gebildet wird. Dieses entsteht offensichtlich aus der sauer katalysierten Wasserabspaltung von 1,4-Butandiol bei gleichzeitiger Cyclisierung. Dabei entsteht als Nebenprodukt Wasser, das mit der Si-Si-Bindung reagieren kann:



Die durch diese Nebenreaktion zu erwartende Si-H-Bindung kann auch tatsächlich im IR-Spektrum nachgewiesen werden. Da die Si-OH-Bindung spontan unter Kondensation weiterreagiert, wird Wasser erneut gebildet, es wirkt demnach katalytisch und geringste Spuren führen zu einer deutlichen Oxidationsreaktion. Die gebildete Si-O-Si-Bindung ist im IR nicht nachweisbar, da sie von der vorhandenen starken Si-O-C-Bande überdeckt wird.

Maßnahmen zur Verhinderung dieser Oxidationsreaktion waren nur teilweise erfolgreich. Durch Absenken der Reaktionstemperatur konnte die Oxidationsreaktion zurückgedrängt werden, Zugabe von Triethylamin als Protonenacceptor ergab zusätzliche Nebenreaktionen mit der Si-Schicht. Anlegen von Vakuum zur schnellen Entfernung der gebildeten HCl war ebenfalls teilweise erfolgreich, jedoch konnte die Oxidationsreaktion nicht völlig vermieden werden.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß eine Substitution der Si-Cl-Bindung im polymeren schichtförmigen Siliciummonochlorid mit mehrwertigen Alkoholen möglich ist, und daß sich die Schichten dabei nicht verknüpfen, sondern daß die Alkoholreste offensichtlich henkelartig mit allen OH-Gruppen an die Schicht gebunden sind.

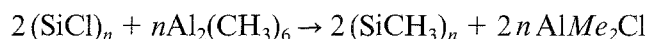
#### *Versuche zur Darstellung von polymerem Monomethylsilicium (SiCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>*

Eine weitere interessante Reaktion ist die Umsetzung des polymeren Siliciummonochlorides mit Methylierungsreagentien, um ein polymeres (SiCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> zu erhalten,

das bei der Pyrolyse ein schichtförmiges und technisch interessantes Siliciumcarbid geben könnte. Als Methylierungsmittel kamen Grignard-Verbindungen, Methyl-lithium und Dimethylzink in Betracht.

Vorversuche mit Grignard-Verbindungen bestätigten früher unternommene Versuche, daß dabei die Si – Si-Bindung gespalten wird. Mit der Umsetzung mit Lithiummethyl wurde bereits früher ein  $(\text{SiCH}_3)_n$  hergestellt. Die Wiederholung dieser Versuche zeigte jedoch, daß im gebildeten polymeren Siliciummonomethyl noch Lithium vorhanden ist. Offensichtlich wird Chlor an der Oberfläche zwar gegen Methyl ausgetauscht, in geringem Umfang tritt jedoch eine Lithiierung ein.

Schon seit langer Zeit ist bekannt, daß Alkylzinkverbindungen in der Lage sind, Si-Halogenverbindungen zu alkylieren. In jüngerer Zeit konnten Octamethylcyclo-tetrasilan und Decamethylcyclopentasilan aus den entsprechenden perchlorierten Cyclosilanen mittels Dimethylzink hergestellt werden [5]. Auf der Suche nach einem neuen Methylierungsmittel anstelle des teuren und schwierig handzuhabenden Di-methylzinks konnte die Methylierung schließlich mit Trimethylaluminium in Ge-genwart von  $\text{ZnCl}_2$  durchgeführt werden. Vermutlich wurde intermediär Dime-thylzink gebildet:



Beim Versuch, das gebildete  $\text{CaCl}_2$  mit Alkohol auszuwaschen, zeigte sich eine Reaktion mit noch vorhandenem Chlor auf der Si-Oberfläche. Auch bei verlängerter Reaktionszeit, höherer Reaktionstemperatur oder Wechsel des Lösungsmittels ge-lang es nicht, Chlor vollständig zu substituieren, so daß ein Produkt mit max. 72%iger Methylierung resultierte.

Pyrolyseversuche dieses Produktes bei etwa 1000 °C ergaben im Prinzip eine SiC-Bildung. Jedoch reagiert das noch vorhandene Chlor mit den Methylgruppen und Silicium zu verschiedenen Chlormethylsilanen, die zusammen mit dem gebil-deten Wasserstoff gasförmig entweichen. Es verbleibt nach dem Auswaschen des nun wasserstabilen Produktes mit Wasser ein mit Sauerstoff und elementarem Silicium verunreinigtes  $\beta$ -SiC in nur geringer Ausbeute.

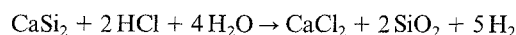
Somit konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Siliciumcarbid aus dem Ausgangsmaterial  $\text{CaSi}_2$  möglich ist, durch die teilweise unvollständigen topoche-mischen Reaktionen konnte jedoch kein vollständiger Umsatz erreicht werden.

## Experimenteller Teil

### *Calciumdisilicid*

$\text{CaSi}_2$  (Fa. Ventron, 99%) mußte vor der Verwendung fein gemahlen werden, denn grob gemahlenes Material reagiert nicht oder nur unvollständig. Dazu wurde  $\text{CaSi}_2$  in einer Schwingkugelmühle mit Achateinsatz unter gereinigtem Argon in einer Glovebox 24 h gemahlen, die Korngröße lag dann unter 10  $\mu\text{m}$ . Da mit diesem Material topochemische Reaktionen durchgeführt wurden, mußte es genau charakterisiert werden.

In einer naßchemischen Analyse wurden gebundenes und freies Silicium und Calcium sowie der nach der Gleichung:



entstehende Wasserstoff gemessen. Der Wasserstoff wurde nach einer von Kautsky angegebenen Methode bestimmt [6]. Dabei wird  $\text{CaSi}_2$  in einer geschlossenen Apparatur erst mit HCl zum Wöh-

lerschen Silicon zersetzt, anschließend werden mit wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung die noch vorhandenen Si – Si- und Si – H-Bindungen gespalten. Der entstandene Wasserstoff wird mit  $\text{NH}_3$ -Gas ausgetrieben und volumetrisch bestimmt. Das Molverhältnis  $\text{Si}_{\text{gebunden}} : \text{H}_2$  wird als "Wasserstoffwert" bezeichnet. Dabei kann in kleinen Mengen zusätzlich  $\text{SiH}_4$  entstehen, das auf vorhandenes  $\text{CaSi}$  zurückzuführen ist. In den untersuchten Proben war jedoch der  $\text{SiH}_4$ -Anteil vernachlässigbar klein, so daß kein  $\text{CaSi}$  in nachweisbaren Mengen vorhanden sein konnte. Dies ergab auch eine Röntgen-Phasenanalyse, in der neben der  $\text{CaSi}_2$ -Phase nur freies Silicium nachgewiesen werden konnte.

Nach dem Eindampfen des Rückstandes der Wasserstoffbestimmung in einer Platinschale und dem üblichen Unlöslichmachen der Kieselsäure wurde filtriert und im Filtrat Calcium nach bekannten Methoden bestimmt. Der gegläute  $\text{SiO}_2$ -Rückstand wurde nach dem Wiegen mit HF abgeraucht; der Rückstand ist Silicium, das als freies Silicium im  $\text{CaSi}_2$  vorhanden war. Ein solcher Gehalt an freiem Silicium ist auf Grund des Phasendiagramms Ca/Si kaum vermeidbar und in allen  $\text{CaSi}_2$ -Präparaten anzutreffen.

Als Mittelwerte aus mehreren Analysen ergaben sich: Ca: 40.1% (theor. 41.64%),  $\text{Si}_{\text{gebunden}}$ : 55.1% (theor. 58.36%),  $\text{Si}_{\text{frei}}$ : 4.2%. Verhältnis Ca:Si = 1:1.97 (theor. 1:2), Wasserstoffwert Si:H<sub>2</sub> = 1:2.3 (theor. 1:2.5), dies ergibt einen Gehalt von 94.6%  $\text{CaSi}_2$ .

#### *Darstellung von $(\text{SiCl})_n$*

9.0 g (93.5 mmol) feingemahlene  $\text{CaSi}_2$  werden unter Schutzgas in einen 1-l-Dreihalskolben eingewogen und etwa 500 ml wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff aufdestilliert. Nach Erhitzen auf etwa 50 °C in einem Ölbad werden unter starkem Rühren 85 g ICl (524 mmol), gelöst in 100 ml  $\text{CCl}_4$ , innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei elementares Iod ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und des überschüssigen ICl im Vakuum wird Iod durch Sublimation entfernt. Das verbleibende Produkt wird schließlich in einer Umkehrfritte mit  $\text{CCl}_4$  iodfrei gewaschen und in einem Zweihalskolben bei 80 °C und 0.01 mbar 5 h getrocknet. Es resultiert ein gelbbraunes Pulver  $(\text{SiCl})_n + \text{CaCl}_2$ .

Die Analyse erstreckt sich auf Silicium (frei und gebunden), Calcium, Chlor und den Wasserstoffwert. Es ergibt sich ein Verhältnis Si:Cl = 1:0.98 (theor. 1:1), ein Wasserstoffwert Si:H<sub>2</sub> = Si:H<sub>2</sub> = 1:1.45 (theor. 1:1.5) und eine Zusammensetzung  $(\text{SiCl}_{0.98})_n + \text{CaCl}_2$ .

#### *Reaktion von $(\text{SiCl})_n$ mit Ethylenglykol*

2.3 g  $(\text{SiCl})_n$  werden unter Inertgas in einem 250 ml Zweihalskolben vorgelegt und auf – 80 °C gekühlt, 120 ml Ethylenglykol (Ethan-1,2-diol) langsam zugegeben und unter Vakuum langsam auf – 10 °C auftauen gelassen. Bei – 10 °C Kühlbadtemperatur wird 8 h unter Vakuum gerührt, auf Raumtemperatur auftauen gelassen und weitere 8 h gerührt. Die Suspension ändert dabei die Farbe von gelb nach braun. Das Reaktionsgemisch wird in eine Umkehrfritte überführt und 4mal mit je 100 ml Ethylenglykol und anschließend 4 mal mit Dimethoxyethan gewaschen. Dann wird 5 h bei 50 °C in Ölpumpenvakuum getrocknet. Es resultiert ein gelbbraunes, feines Pulver, welches mit wäßrigem Ammoniak und konzentrierter Salpetersäure unter Entzündung reagiert und bei Berührung mit einer Flamme sprühend verbrennt.

Die Analyse erstreckt sich auf die Bestimmung von freien und gebundenen Si, C, H, Ca und Cl. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung  $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_{5.4}\text{O}_2)_{0.39}]_n$  mit noch etwa 5%  $\text{CaCl}_2$  und 5.1% freiem Silicium. Der überproportional vorhandene Wasserstoff dürfte aus einer Si – H-Bindung stammen, die im IR-Spektrum bei 2 100  $\text{cm}^{-1}$  auch nachweisbar ist. Der Wasserstoffwert ergibt sich zu Si:H<sub>2</sub> = 1:1.34 (theor. 1:1.5).

#### *Direkte Umsetzung von $\text{CaSi}_2$ mit Ethylenglykol und Iodmonochlorid*

In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 10.5 g gemahlene  $\text{CaSi}_2$  mit 250 ml Ethylenglykol überschichtet und auf – 5 °C gekühlt. Innerhalb von 45 min werden nun unter Rühren 90 g Iodmonochlorid

zugetropft und über Nacht weitergerührt. Dann wird die Kühlmischung entfernt, auf Raumtemperatur auftauen gelassen und weitere 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird in eine Umkehrfritte überführt, abfiltriert und 3mal mit Ethylenglykol nachgewaschen. Das Ethylenglykol wird durch mehrmaliges Waschen mit Dimethoxyethan entfernt. Das braune Reaktionsprodukt wird 5 h bei 50 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Analyse ergibt eine ähnliche Zusammensetzung wie oben, der Substitutionsgrad ist geringfügig höher  $[\text{Si}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_{4.2})_{0.45}]_n$ , der Wasserstoffwert ist jedoch schlechter (1 : 1.2) und zeigte einen höheren Si – O – Si-Gehalt an.

#### *Umsetzung von $(\text{SiCl})_n$ mit Ethylenglykol in Xylol*

2.8 g  $(\text{SiCl})_n$  werden in einem 250-ml-Zweihalskolben in 100 ml Xylol suspendiert und langsam unter Rühren eine Lösung von 10 ml Ethylenglykol in 20 ml Xylol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Suspension verfärbt sich von gelb nach gelblichgrün, leichte Gasentwicklung tritt auf. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, in eine Umkehrfritte überführt und abfiltriert. Nach Auswaschen und Trocknen des Produktes resultiert ein hellbraunes Pulver. Die Analyse zeigt innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Zusammensetzung wie oben angeführt.

#### *Umsetzung von $\text{CaSi}_2$ mit 1,3-Propandiol und ICl*

3.6 g  $\text{CaSi}_2$  werden unter Inertgas in einem 250-ml-Zweihalskolben in 100 ml 1,3-Propandiol vorgelegt und bei Raumtemperatur langsam über 45 min 32.4 g Iodmonochlorid zugetropft. Die Reaktion läuft leicht exotherm ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, die Suspension in eine Umkehrfritte überführt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergibt  $[\text{Si}(\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_{7.5})_{0.37}]_n$ , der Wasserstoffwert wurde mit 1 : 1.31 (theor. 1 : 1.5) gemessen.

#### *Umsetzung von $(\text{SiCl})_n$ mit 1,3-Propandiol*

2.0 g  $(\text{SiCl})_n$  werden in einem 100-ml-Zweihalskolben unter Inertgas vorgelegt und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden unter einem Vakuum von 8 Torr langsam 30 ml 1,3-Propandiol zugegeben, allmählich auf  $10^\circ\text{C}$  erwärmen gelassen und 5 h gerührt. Die Suspension wird abfiltriert und das braune Pulver gewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergibt innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Zusammensetzung wie oben.

#### *Reaktion von $(\text{SiCl})$ mit 1,4-Butandiol*

2.7 g  $(\text{SiCl})_n$  werden in einem 100-ml-Zweihalskolben unter Inertgas vorgelegt und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter einem Vakuum von 4 Torr werden langsam 60 ml 1,4-Butandiol zugefügt und auftauen gelassen, dann wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet; es resultiert ein gelbes lockeres Pulver.

Die Analyse ergibt:  $[\text{Si}(\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_{10.2})_{0.33}]_n$ , Wasserstoffwert: 1 : 1.21.

#### *Reaktion von $(\text{SiCl})_n$ mit 1,2,3-Trihydroxypropan (Glycerin)*

3.5 g  $(\text{SiCl})_n$  werden in einem 250-ml-Zweihalskolben unter Schutzgas vorgelegt und bei  $-80^\circ\text{C}$  20 ml Glycerin unter einem Vakuum von 4 Torr langsam zugetropft. Dann wird auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 12 h gerührt. Die Farbe der Suspension ändert sich dabei von gelb nach braun. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das erhaltene braune Produkt gewaschen (DME) und getrocknet.

Die Analyse ergibt  $[(\text{SiC}_3\text{O}_3\text{H}_{7.7})_{0.31}]_n$ , und einen Wasserstoffwert von 1 : 1.2.

*Reaktion von  $(\text{SiCl})_n$  mit  $\text{AlMe}_3/\text{ZnCl}_2$* 

6.5 g des Gemisches  $(\text{SiCl})_n + \text{CaCl}_2$  werden in einem 250-ml-Zweihalskolben vorgelegt. Nach Zugabe von einer Spatelspitze gepulvertem wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  werden etwa 200 ml absoluter Diethylether eindestilliert. Nun tropft man unter Rühren innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 10 ml (= 0.1 mol)  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  in 30 ml Diethylether zu und rührt über Nacht bei Zimmertemperatur. Danach wird das Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert und 10mal mit je 10 ml absolutem Ether gewaschen. Der Rückstand wird nochmals in der angegebenen Weise mit  $\text{AlMe}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$  behandelt, und das resultierende, hellgelbe Pulver bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet.

Analyse:  $\text{Si}_{\text{geb.}}$ : 16.4%,  $\text{Si}_{\text{frei}}$ : 4.1%, Ca: 22.8%, Cl: 46.0%, C: 5.0%, H: 1.3%; Summe: 95.6%. Fehlbetrag, vermutlich Sauerstoff: 4.4%.

Daraus errechnet sich C:H = 1:3.09; Si:Cl = 1:0.28; Si:CH<sub>3</sub> = 1:0.72. und eine Summenformel: 4.4%.

Daraus errechnet sich C:H = 1:3.09; Si:Cl = 1:0.28; Si:CH<sub>3</sub> = 1:0.72. und eine Summenformel:  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_{0.7}\text{Cl}_{0.28}]_n + \text{CaCl}_2$ .

Die Pyrolyse wurde im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen bei 1050 °C durchgeführt. An gasförmigen Produkten konnten mittels GC/MS festgestellt werden:  $\text{HSiMe}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{MeSiCl}_3$ . Der Rückstand ergab ein Verhältnis Si:C = 1:0.33. Eine Röntgendiffraktometeraufnahme ergab  $\text{CaCl}_2$ . Nach Auswaschen des Calciumchlorids konnten die Linien von  $\beta\text{-SiC}$  nachgewiesen werden.

*Arbeitstechniken*

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff mit getrockneten Lösungsmitteln in den üblichen Arbeitstechniken durchgeführt.  $\text{CaSi}_2$  wurde kurz vor jeder Reaktion in einer Laborkugelmühle (Fa. Fritsch, Typ Pulverisette 0) unter Inertgasatmosphäre gemahlen. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in einer Halbmikroapparatur Mikro U1 (Fa. Heraeus), Silicium gravimetrisch als  $\text{SiO}_2$  m Ca komplexometrisch und Cl argentometrisch mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung bestimmt. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-325-Gitter-Spektrometer gemessen, die BET-Oberflächenbestimmungen mit einem Gerät der Fa. Quantachrome QS-13 mit Stickstoff als Arbeitsgas durchgeführt.

**Dank**

Die Autoren danken der Oesterreichischen Nationalbank für die Unterstützung der Arbeit durch das Jubiläumsfondsprojekt Nr. 2295, der Fa. Süddeutsche Kalkstickstoff AG und der Wacker-Chemie, Burghausen, sei für die Überlassung von Chemikalien gedankt.

**Literatur**

- [1] Hengge E. (1967) Fortschritte Chem. Forsch. **9**: 145
- [2] Hengge E., Scheffler G. (1964) Monatsh. Chem. **95**: 1450
- [3] Hengge E., Olbrich G. (1970) Monatsh. Chem. **101**: 1068
- [4] Hengge E., Olbrich G. (1969) Z. Anorg. Allg. Chem. **365**: 321
- [5] Hengge E., Schuster H. G., Peter W. (1980) J. Organomet. Chem. **186**: C 45
- [6] Kautsky H., Thiele H. (1925) Z. Anorg. Allg. Chem. **144**: 197

*Eingegangen 11. Dezember 1989. Angenommen 8. Januar 1990*