

Darstellung und chemisches Verhalten von Siliciumsubhalogeniden

Prof. Dr. M. Schmeißer und Dr. P. Voss*)

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Inhalt

1. Die Siliciumsubhalogenide des Typs SiHal_2	167
1.1. Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Silicium(II)- halogenide $[\text{SiHal}_2]_x$	167
1.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiF}_2]_x$	168
1.1.2. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiCl}_2]_x$	169
1.1.3. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiBr}_2]_x$	170
1.1.4. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiJ}_2]_x$	171
1.2. Reaktionen der Silicium(II)-halogenide $[\text{SiHal}_2]_x$	172
1.2.1. Reaktionen des $[\text{SiF}_2]_x$	174
1.2.2. Reaktionen des $[\text{SiCl}_2]_x$	176
1.2.3. Reaktionen des $[\text{SiBr}_2]_x$	177
1.2.4. Reaktionen des $[\text{SiJ}_2]_x$	181
2. Die Siliciumsubhalogenide des Typs SiHal	182
2.1. Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Silicium(I)- halogenide $[\text{SiHal}]_x$	183
2.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiF}]_x$	184
2.1.2. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiCl}]_x$	184
2.1.3. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiBr}]_x$	185
2.1.4. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiJ}]_x$	186
2.2. Reaktionen der Silicium(I)-halogenide $[\text{SiHal}]_x$	186
2.2.1. Reaktionen des $[\text{SiCl}]_x$	187
2.2.2. Reaktionen des $[\text{SiJ}]_x$	187
3. Die Siliciumhalogenide des Typs $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$	187
3.1. Allgemeine Darstellungsmethoden der Subhalogenide $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$	188
3.2. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der Subhalogenide Si_2Hal_6 sowie Si_3Hal_8 ... $\text{Si}_6\text{Hal}_{14}$	189
3.2.1. Si_2F_6	190
3.2.2. Si_2Cl_6 , sowie Si_3Cl_8 ... $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$	191
3.2.3. Si_2Br_6	195
3.2.4. Si_2J_6	195
4. Die Schmelz- und Siede-(bzw. Sublimations)punkte der wichtigsten Verbindungen (Tabelle)	196
5. Schlußbemerkungen	196
6. Literatur	198

Beim Vergleich der homologen Elemente Kohlenstoff und Silicium war u.a. die Frage von Interesse, ob einer Chemie von Kohlenwasserstoff-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ eine analoge Chemie der Siliciumwasserstoff-

*) Anschrift: Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

Verbindungen $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ zur Seite zu setzen sei. Eine Antwort ist vor allem durch die klassischen Arbeiten von *Stock* zu Beginn dieses Jahrhunderts gegeben worden. Schon vorher hatte es aber die günstigere experimentelle Handhabbarkeit der Silicium-Chlor-Verbindungen erlaubt, Kenntnisse über die Verbindungsklasse $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ zu gewinnen (*Troost* und *Hautejeuille* 1871, *Friedel* und *Ladenburg* 1880, *Besson* und *Fournier* 1909).

Entscheidend neue Impulse erhielt die Erforschung dieser „höheren“ Siliciumchloride durch die ab 1937 von *R. Schwarz* und Mitarbeitern durchgeführten Synthesen im „Abschreckrohr“ – beginnend mit der Verbindung $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$.

Die Bezeichnung „höhere“ Siliciumhalogenide ergibt sich aus der in diesen Verbindungen vorhandenen „höheren“ Zahl an Siliciumatomen. Wir sind der Meinung, daß es vom systematischen Standpunkt aus gerechtfertigt ist, die formale Oxydationsstufe bei der Namensgebung zugrunde zu legen und bei allen Siliciumhalogeniden, die nicht dem Typ SiHal_4 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) entsprechen, von „Siliciumsubhalogeniden“ zu sprechen (Oxydationsstufe des Si im Falle z.B. des $\text{Si}_2\text{F}_6 = +3$, im Falle des $[\text{SiBr}_2]_x = +2$). Allen diesen Subverbindungen ist gemeinsam, daß sie mit Laugen Wasserstoff entwickeln.

Als weiteren grundsätzlichen Entwicklungsschritt in der Klasse der Siliciumsubhalogenide sehen wir die Synthese aller Vertreter des Typs $[\text{SiHal}_2]_x$. Diese wohldefinierten Verbindungen stellen gewissermaßen die Schlüsselsubstanzen der gesamten Klasse dar. Sie sind präparativ relativ einfach zugänglich und können als Ausgangsmaterialien für eine Vielzahl weiterer Substanzen dienen. Auch von ganz anderen Aspekten her haben die „Dihalogenide“ ihre besondere Bedeutung: Sie liegen den zur Gewinnung von reinstem Silicium dienenden Transportreaktionen aus Silicium und Siliciumtetrahalogeniden zugrunde, wie sie besonders von *Schäfer* (83a, 83b) unter Einbeziehung thermodynamischer Betrachtungen bearbeitet worden sind (vgl. auch *Wolf* (152, 153)).

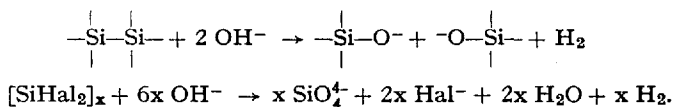
Es ist daher nur folgerichtig, daß in diesem Bericht die Silicium-„dihalogenide“ mit Vorrang behandelt werden. Das Hauptgewicht wurde auf die Darstellungsmöglichkeiten und die Reaktionen der entsprechenden Verbindungen gelegt. Die interessante Körperklasse ist damit allerdings durchaus nicht erschöpfend behandelt; der Leser wird Vorstellungen über Strukturen und Bindungsverhältnisse weitgehend vermissen. Dieser Mangel kann erst durch zukünftig zu erwartende Arbeiten ausgeglichen werden.

Da ein erheblicher Teil der nachstehenden Fakten auf noch unveröffentlichten Ergebnissen des Arbeitskreises eines der Verfasser (*Schmeißer*) beruht, ist an manchen Stellen ein kurzer Hinweis auf die experimentellen Einzelheiten aufgenommen worden.

1. Die Siliciumsubhalogenide des Typs SiHal_2

Verbindungen dieses Typs können zwar, wenn sie bei hoher Temperatur im Gasraum entstehen, als Monomere vorliegen; sobald sie jedoch als Substanzen isoliert werden, erscheinen sie (der Koordinationszahl 4 des Siliciums entsprechend) als Si–Si-Bindungen enthaltende Polymere.

Über die Zahl der Si–Si-Bindungen im Molekül gibt die mit wäßriger Alkalilauge entwickelte Wasserstoffmenge insofern Auskunft, als pro Si–Si-Bindung 1 Mol H_2 entwickelt wird:

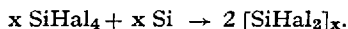


Es ist bisher nicht möglich gewesen, durch physikalische Meßmethoden Aufschluß über die Struktur der polymeren Moleküle zu gewinnen. Beim Vorliegen von Ketten müßte eine Zusammensetzung $\text{SiHal}_{>2,00}$ gefunden werden. Bei Substanzen, die streng der Formel $\text{SiHal}_{2,00}$ entsprechen, dürften daher wohl große verknäuelte Ringe mit SiHal_2 -Einheiten anzunehmen sein. Ob diese auch Verzweigungen aufweisen, konnte bisher nicht entschieden werden.

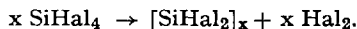
1.1. Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Silicium(II)-halogenide $[\text{SiHal}_2]_x$

Die Darstellung der Silicium(II)-halogenide ist prinzipiell auf folgenden Wegen möglich:

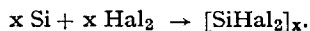
a) durch Einwirkung von Si-tetrahalogeniden auf elementares Silicium bei Temperaturen um 1100–1200 °C



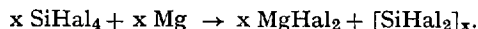
b) durch Spaltung von SiHal_4 auf thermischem Wege oder mit Hilfe der Glimmentladung



c) durch Einwirkung von unterschüssigen Mengen Halogen auf Silicium



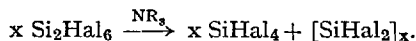
d) durch Umsetzung von SiHal_4 mit reaktionsfähigen Metallen wie Mg



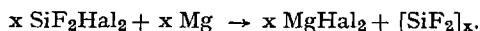
e) durch thermische Behandlung von Disiliciumhexahalogeniden



f) durch katalytische Disproportionierung von Disiliciumhexahalogeniden mit Aminen (z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$)



g) im Falle des $[\text{SiF}_2]_x$: durch Umsetzung von Verbindungen des Typs $\text{SiF}_2(\text{Hal})_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit reaktionsfähigen Metallen, wie z. B. Mg



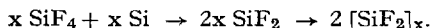
Es ist, wie z. T. bei den einzelnen Verbindungen ausgeführt werden wird, nur im Falle des $[\text{SiJ}_2]_x$ möglich, ein gegebenes Dihalogenid durch Halogenaustausch in ein anderes ($[\text{SiCl}_2]_x$, $[\text{SiBr}_2]_x$) zu überführen. In allen anderen Fällen treten Spaltungsreaktionen ein, die meist bis zum Tetrahalogenid führen.

1.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiF}_2]_x$

Versuche, $[\text{SiBr}_2]_x$ durch Halogenüberträger in $[\text{SiF}_2]_x$ zu überführen, schlugen fehl. Bei Umsetzungen mit HF, SbF_3 , AgF, AgF_2 , AsF_3 und HSO_3F entstand stets SiF_4 (74, 86, 92, 123).

Aus SiF_4 und Silicium (24, 25, 63, 75, 82, 93, 107, 132, 134, 138): Beim Überleiten von SiF_4 über geschmolzenes Silicium (138), bzw. glühendes Aluminium (24) soll das Entstehen gasförmiger, flüssiger und fester Subfluoride beobachtet worden sein. Diese Aussagen konnten nicht bestätigt werden (82, 107).

Heute stellt man $[\text{SiF}_2]_x$ durch Umsetzung von SiF_4 mit Silicium, Siliciumlegierungen, Siliciumcarbid und Siliciden von mehrwertigen Metallen bei 1100–1400 °C dar (25, 63, 75, 93, 132):



Beim Ausfrieren der Reaktionsprodukte mit flüssigem Stickstoff entsteht ein zitronengelber Festkörper, der als monomeres SiF_2 angesprochen wird; er geht bei -78°C in ein farbloses, milchig durchscheinendes, amorphes Polymerisat der Zusammensetzung $[\text{SiF}_2]_x$ über.

Aus Si_2F_6 (25, 93): Die thermische Zersetzung von Si_2F_6 bei 700 °C im Hochvakuum führt gemäß der Gleichung



gleichermaßen zur Bildung von SiF_2 bzw. $[\text{SiF}_2]_x$. Bei der Einwirkung einer Glimmentladung auf Si_2F_6 entsteht ein harzartiger Beschlag von $[\text{SiF}_2]_x$ (60).

Aus SiF_2Br_2 und Mg (74, 85, 86) kann nach



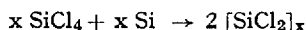
gelbes festes $[\text{SiF}_2]_x$ erhalten werden.

Die Halbwertszeit des gasförmigen, monomeren SiF_2 beträgt bei Raumtemperatur und 0,2 mm Hg ca. 150 sec. Der Bindungswinkel $\text{F}-\text{Si}-\text{F}$ wurde zu $100^\circ 59'$ gefunden (137b). Beim Erhitzen des $[\text{SiF}_2]_x$ im Vakuum auf $200\text{--}350^\circ\text{C}$ schmilzt das Produkt und zersetzt sich unter Bildung von Perfluorsilanen. Bei ca. 400°C erstarrt die Schmelze und zersetzt sich explosionsartig zu Silicium und SiF_4 .

$[\text{SiF}_2]_x$ ist in den meisten organischen und anorganischen Lösungsmitteln (außer in Perfluorsilanen selbst) unlöslich. Es reagiert mit Alkoholen, Ketonen und Aminen in bisher nicht näher untersuchter Weise. Gegen Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe verhält es sich inert. Es verbrennt in Gegenwart von Sauerstoff.

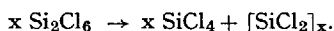
1.1.2. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiCl}_2]_x$ (5, 15, 17, 39, 80, 84, 90, 95, 137–139, 142)

Aus SiCl_4 und Silicium kann $[\text{SiCl}_2]_x$ nach



in einer Kreislaufapparatur (15, 84) oder durch einfaches Überleiten von SiCl_4 -Dampf (90, 95, 142) bei $1000\text{--}1200$ bzw. 1250°C neben kurzkettigen Subchloriden ($\text{Si}_2\text{Cl}_6 \dots \text{Si}_5\text{Cl}_{12}$) erhalten werden, die im Hochvakuum abdestilliert werden können. Das zurückbleibende $[\text{SiCl}_2]_x$ weist ein Molekulargewicht von ca. 1600 auf.

Aus Si_2Cl_6 (22, 48, 50, 70, 89, 97, 140, 141, 146, 147, 150): Die Disproportionierung von Si_2Cl_6 mit katalytischen Mengen eines Amins liefert mit steigenden Temperaturen fortschreitend höher kondensierte Subchloride. Bei Zusatz von ca. 1 % Trimethylamin entsteht bei Zimmertemperatur ein hochpolymeres gelbes, unlösliches, nicht schmelzendes $[\text{SiCl}_2]_x$ (97):



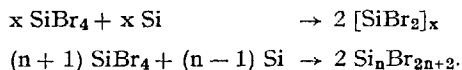
Fünfstündiges Erwärmen dieses Produkts auf $70\text{--}80^\circ\text{C}$ führt zur Bildung eines $[\text{SiCl}_{1,66}]_x$ (70).

Die Spaltung von Si_2Cl_6 mit Pyridin (141, 146) erfolgt erst in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen des Amins. Hierbei werden die Addukte $\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{SiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ gebildet.

$[\text{SiCl}_2]_x$ ist eine gelbe bis braune, harzartige, klar durchsichtige Substanz, die in den meisten anorganischen und organischen Lösungsmitteln (Siliciumtetrachlorid, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther etc.) gut löslich ist. Es hat keinen definierten Schmelzpunkt; bei 90 °C ist die Substanz von zähflüssiger Konsistenz; sie wird mit steigender Temperatur dünnflüssiger. $[\text{SiCl}_2]_x$ ist sehr hydrolyseempfindlich, gegen Sauerstoff bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit jedoch beständig. Die thermische Zersetzung beginnt im Vakuum bei etwa 200 °C. An der Luft entzündet es sich oberhalb 150 °C und verbrennt zu SiO_2 . $[\text{SiCl}_2]_x$ ist ein starkes Reduktionsmittel.

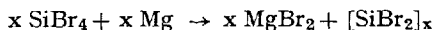
1.1.3. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiBr}_2]_x$

Aus SiBr_4 und Si (92, 97, 123, 142): Feinverteiltes Silicium reagiert bei 1100–1250 °C im Hochvakuum mit SiBr_4 -Dampf zu $[\text{SiBr}_2]_x$ und den Homologen $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$:



Bei einer 16stündigen Reaktion wurden 123 g $[\text{SiBr}_2]_x$, 23,5 g eines Si_2Br_6 – AlBr_3 -Gemisches (das AlBr_3 stammt aus dem Gefäßmaterial – Pythagorasrohr –; das Gemisch kann wegen der Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten nicht durch Sublimation getrennt werden) und 9,8 g flüssige Subbromide (davon 4,5 g Si_3Br_8 , 2,8 g $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und 1,7 g $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$) erhalten. Das $[\text{SiBr}_2]_x$ wird unter N_2 -Atmosphäre aus dem Rohr geschmolzen und im Hochvakuum unter Erwärmen auf 190 °C von anhaftenden kurz-kettigen Subbromiden befreit.

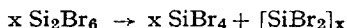
Aus SiBr_4 und Magnesium (42) kann nach



$[\text{SiBr}_2]_x$ (neben Si_2Br_6 und $[\text{SiBr}]_x$) dargestellt werden, wenn eine Lösung von SiBr_4 in Äther im Kreislaufverfahren bei 24 °C mit Magnesiumspänen zusammengebracht wird. Das so erhaltene $[\text{SiBr}_2]_x$ ist eine klar durchscheinende, bernsteinfarbene harzartige Substanz. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. $[\text{SiBr}_2]_x$ hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei etwa 90 °C zu erweichen. Im Vakuum tritt bis 190 °C keine Veränderung ein. Die Zersetzung – besonders zu Si_2Br_6 – beginnt bei 200 °C. Molekulargewichtsbestimmungen liefern Werte in der Größenordnung von 3000 (= ca. 16 SiBr_2 -Einheiten).

Aus SiBr_4 und Mg dargestelltes $[\text{SiBr}_2]_x$ zersetzt sich bereits ab 160°C und zeigt ein Molekulargewicht von ca. 2000.

Aus Si_2Br_6 (141, 142, 146): Die Disproportionierung von Si_2Br_6



kann ebenfalls zur Gewinnung von $[\text{SiBr}_2]_x$ herangezogen werden.

Hierbei ist die Anwendung von ca. 3 % Trimethylamin notwendig. In einem Bombenrohr wurden 214,0 g Si_2Br_6 mit 3,67 g Trimethylamin 6 Tage auf 125°C erhitzt. 69,7 g SiBr_4 wurden abdestilliert und erneut 2,65 g Trimethylamin hinzukondensiert. Nach weiterer sechstägiger Reaktion konnten 44,7 g SiBr_4 , 38,8 g nicht umgesetztes Si_2Br_6 und 61,6 g $[\text{SiBr}_2]_x$ isoliert werden (142).

Das so erhaltene $[\text{SiBr}_2]_x$ ist ein in allen Lösungsmitteln unlösliches, eigelbes Pulver. Es besitzt keinen Schmelz- oder Erweichungspunkt, sondern zersetzt sich beim Erwärmen auf 180°C unter Bildung von SiBr_4 und $[\text{SiBr}]_x$. Dem $[\text{SiBr}_2]_x$ haftet noch Trimethylamin an.

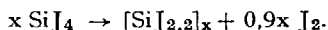
Das unterschiedliche Verhalten der ohne bzw. in Gegenwart von Trimethylamin dargestellten Siliciumdibromide läßt sich durch die Anwesenheit des anhaftenden – nicht zu beseitigenden – Trimethylamins erklären. Hierzu vgl. im Kap. 1.2.3. die Pyrolysereaktionen und die Reaktionen mit Brom. Ein aus SiBr_4 und Si dargestelltes $[\text{SiBr}_2]_x$ zeigt nach Zugabe von Trimethylamin das gleiche Verhalten wie das aus Si_2Br_6 in Gegenwart von Trimethylamin hergestellte Produkt.

Durch Pyrolyse von SiBr_4 (142) bei 1250°C im Hochvakuum kann eine geringe Menge $[\text{SiBr}_2]_x$ erhalten werden.

Aus Silicium und Brom (142) entsteht $[\text{SiBr}_2]_x$ unter den gleichen experimentellen Bedingungen in erheblicher Menge neben SiBr_4 , Si_2Br_6 , Si_3Br_8 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$, wenn das Angebot an Bromdampf so dosiert wird, daß sich am Ende des mit Silicium gefüllten Reaktionsrohres kein unumgesetztes Brom zeigt.

1.1.4. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiJ}_2]_x$

Aus SiJ_4 (32, 94): Bei der Einwirkung einer Glimmentladung auf SiJ_4 -Dämpfe im Hochvakuum entsteht ein polymeres, gelbrotes Subjodid der Zusammensetzung $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$



Es kann bei 130 – 150°C im Hochvakuum von unumgesetztem SiJ_4 und mitgebildetem Si_2J_6 befreit werden. Bei 180°C bekommt es öltartige Konsistenz und beginnt sich unter Abgabe von SiJ_4 und Si_2J_6 zu zersetzen;

bei einer Pyrolysetemperatur von 230–240 °C bleibt als Rückstand dunkelrotes, festes $[\text{SiJ}_2]_x$ zurück.

Aus 825 g SiJ_4 können bei 2300–3400 V, ca. 0,025 A 280 g $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ (60 %ige Ausbeute bezogen auf SiJ_4) erhalten werden; diese ergeben 75 g Si_2J_6 und 205 g $[\text{SiJ}_2]_x$.

$[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ ist eine bei Raumtemperatur feste, spröde, röntgenamorphe, gelbrote Substanz, die bei 120 °C zu erweichen beginnt. Sie löst sich nur in Spuren in Benzol, CCl_4 und ähnlichen Lösungsmitteln, besser – allerdings unter geringfügiger Reaktion mit dem Lösungsmittel – in kaltem Schwefelkohlenstoff. Als einziges Lösungsmittel konnte Naphthalin bzw. ein Naphthalin-Benzol-Gemisch gefunden werden.

$[\text{SiJ}_2]_x$ ist ein fester, spröder, an den Bruchflächen metallisch glänzender, dunkelroter Körper, der bei 150 °C zu erweichen beginnt und sich nur in Naphthalin bzw. Naphthalin-Benzolgemischen löst.

Beide Substanzen sind sehr hydrolyseempfindlich und verbrennen mit Sauerstoff zu SiO_2 und Jod. An trockener Luft tritt – besonders unter Einwirkung von Licht – Jodabspaltung ein.

Die Pyrolyse von SiJ_4 (91, 94) führt bei 800–900 °C im Hochvakuum in etwa 1 % Ausbeute ebenfalls zu $[\text{SiJ}_2]_x$; dieses ist zum Unterschied von dem durch Glimmentladung entstandenen Produkt – wohl infolge eines niedrigeren Polymerisationsgrades – ebenso löslich, wie das aus SiJ_4 und Si (32, 91, 94) bei 800–900 °C im Hochvakuum – ebenfalls nur in 1 % Ausbeute – entstehende $[\text{SiJ}_2]_x$.

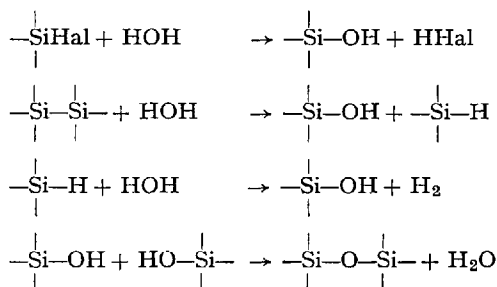
1.2. Reaktionen der Silicium(II)-halogenide $[\text{SiHal}_2]_x$

Die Silicium(II)-halogenide können eine Vielzahl von Reaktionen eingehen:

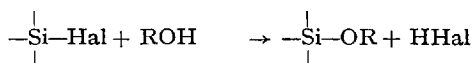
- a) Substitution des Halogens
- b) Spaltung der Si–Si-Bindungen
- c) Einlagerung in die Si–Si-Bindung
- d) Umlagerungen
- e) Kondensationen
- f) Bildung komplexer Anlagerungsverbindungen.

Abgesehen davon, daß Substitutionen unvollständig verlaufen können, liegt es in der Natur dieser Verbindungsklasse, daß Reaktionen selten ausschließlich nach einer der aufgezählten Möglichkeiten vor sich gehen, sondern daß vielmehr die verschiedenen Reaktionen in sehr komplexer Weise neben – und nacheinander stattfinden.

Während z. B. die Hydrolyse noch relativ einfach abläuft:



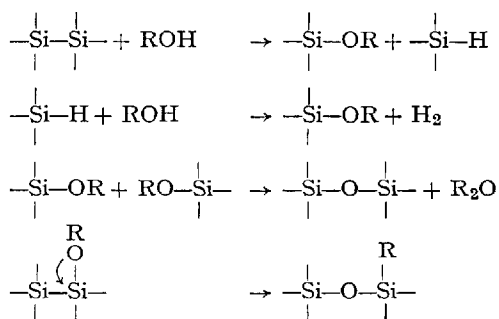
stellt sich die Alkoholyse infolge der sich an die Primärreaktion



anschließende Folgereaktion

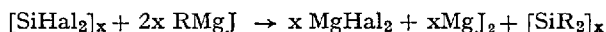


und die dadurch möglichen – hier nicht noch einmal aufgeführten – Hydrolysereaktionen der primär eingesetzten Halogenide und der gebildeten Alkoholate wesentlich komplizierter dar:



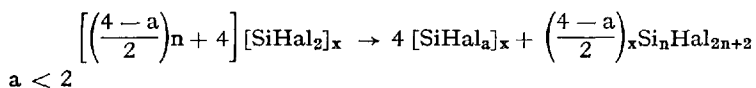
Analoge Betrachtungen gelten für die Reaktion mit Thioalkoholen, Ammoniak und Carbonsäuren. Es ist danach in keinem Fall möglich, eindeutig charakterisierte Substanzen der Zusammensetzung $[\text{Si}(\text{OH})_2]_x$, $[\text{Si}(\text{OR})_2]_x$, $[\text{Si}(\text{SR})_2]_x$, $[\text{Si}(\text{NH}_2)_2]_x$ oder $[\text{Si}(\text{OOCR})_2]_x$ zu erhalten.

Anders liegt der Fall bei Grignardierungsreaktionen, bei denen nach



Silicium(II)-alkyle gewonnen werden können.

Pyrolysen verlaufen einheitlich nach dem Schema



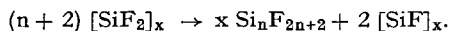
wobei der Wert „<2“ sehr oft „1“ bedeuten kann, d.h. es entstehen Silicium(I)-halogenide $[\text{SiHal}]_x$. Bei höheren Temperaturen geht der Abbau bis zum elementaren Silicium vor sich. Der Wert n im Falle der mitgebildeten kurzkettigen Siliciumhalogenide liegt – je nach dem eingesetzten Halogen – bei 1 bis 6.

Mit Hilfe der Pyrolysereaktionen lassen sich durch Variation von Temperatur und Druck verschiedene kurzkettige Subhalogenide in sehr guter Weise präparativ darstellen. Das gilt im besonderen Maße für die Halogenierung der Silicium(II)halogenide mit dem gleichen Halogen, wobei einige auf anderen Wegen nur schwer oder bisher überhaupt nicht darstellbare Halogenide $\text{Si}_n \text{Hal}_{2n+2}$ (z.B. $\text{Si}_4 \text{Br}_{10}$, $\text{Si}_5 \text{Br}_{12}$) gewonnen werden können. Umsetzungen mit einem anderen Halogen, als dem im Ausgangsprodukt vorhandenen führen entweder zum vollständigen Halogensaustausch (z.B. $[\text{SiJ}_2]_x + x \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{SiCl}_2]_x + x \text{J}_2$) oder zur Bildung kurzkettiger Halogenide gemischter Halogenzusammensetzung (z.B. $2[\text{SiBr}_2]_x + x \text{J}_2 \rightarrow x \text{Si}_2 \text{Br}_4 \text{J}_2$).

Es verdient vermerkt zu werden, daß manche Reaktionen der Silicium(II)-halogenide (besonders solche des $[\text{SiBr}_2]_x$) heute anders gedeutet werden müssen, als das in der „Frühzeit“ der Bekanntschaft mit dieser Verbindungsklasse der Fall war, da sich herausgestellt hat, daß erst der Einsatz großer Mengen an Ausgangsmaterial – in der Größenordnung von z.T. mehreren hundert Gramm – erlaubt, die Vielzahl der bei den Reaktionen gebildeten Verbindungen mit einiger Sicherheit zu erfassen und zu identifizieren.

1.2.1. Reaktionen des $[\text{SiF}_2]_x$

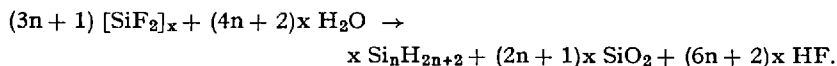
Die Pyrolyse (132, 134) von $[\text{SiF}_2]_x$ im Vakuum erfolgt bei 200–350 °C unter Bildung flüchtiger Siliciumsubfluoride sowie des hochpolymeren $[\text{SiF}]_x$:



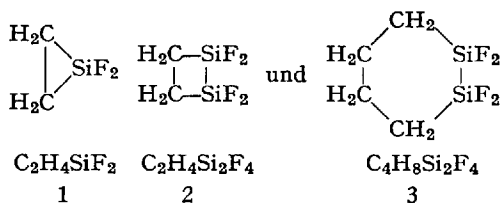
Hierbei konnten die Verbindungen $\text{Si}_2 \text{F}_6$ (Fp –18,6; Subl.-P. –18,9 °C), $\text{Si}_3 \text{F}_8$ (farblose Flüssigkeit Fp –1,2; Kp +42,0 °C) und $\text{Si}_4 \text{F}_{10}$ (weiße Kristalle Fp +66–68 °C; Kp +85,1 °C) isoliert und charakterisiert, die Homologen bis $n = 14$ massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Diese Substanzen sind sehr reaktionsfähig; ab $n = 4$ verbrennen sie bei Luftzutritt.

Mit Halogenen (76) werden die gemischten Si-halogenfluoride SiF_2Hal_2 erhalten.

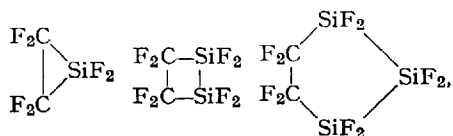
Bei der Hydrolyse (63, 132, 134), die am günstigsten mit 20 %iger wäßriger Flußsäure ausgeführt wird, entstehen Silane $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ mit $n = 1$ bis 6:



Mit organischen Verbindungen (75, 131a, 131b, 135): Da das SiF_2 formal als Carben-Analogon (und das $[\text{SiF}_2]_x$ als Analogon des Poly-tetrafluoräthylens) zu betrachten ist, sind Reaktionen mit organischen Verbindungen von besonderem Interesse. Die Umsetzungen haben bisher jedoch gezeigt, daß die Analogie wirklich nur formal ist, denn SiF_2 reagiert nicht, wie die Halogencarbene, zunächst bevorzugt zu stabilen Olefinen, sondern es bildet instabile Biradikale, wie $\bullet\text{SiF}_2\text{—SiF}_2\bullet$ und $\bullet\text{SiF}_2\text{—SiF}_2\text{—SiF}_2\bullet$, die sich entspr. mit organischen Substanzen umsetzen. Mit Äthylen entstehen ringförmige Produkte der Zusammensetzung 1 bis 3



Mit Tetrafluoräthylen werden Verbindungen des Typs $\text{C}_2\text{F}_4(\text{SiF}_2)_n$ ($n = 1, 2, 3$) gebildet

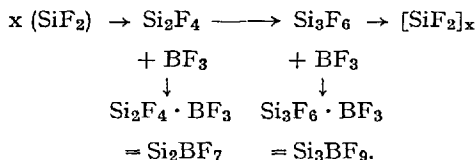


aus der Umsetzung mit Trifluoräthylen resultieren die drei Isomeren der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{HF}_2\text{SiF}_3$, während Acetylen die unsymmetrische Verbindung $\text{HC=C—SiF}_2\text{—SiF}_2\text{—CH=CH}_2$ gibt.

Als typisches Beispiel der Umsetzung mit Aromaten sei die aus Benzol und SiF_2 gewonnene Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Si}_3\text{F}_6$ — ein 1,4-Cyclohexadien-Derivat mit einer $\text{SiF}_2\text{—SiF}_2\text{—SiF}_2$ -Brücke in 3,6-Stellung (Fp 72,5 °C) — angeführt.

Alle diese Verbindungen wurden durch Kernresonanz- und Massenspektren identifiziert.

Mit Borfluorid (133, 134) setzt sich gasförmiges SiF_2 zu den farblosen Flüssigkeiten Si_2BF_7 (Fp 0°C ; Kp 42°C) und Si_3BF_9 (Fp $11\text{--}12^\circ\text{C}$; Kp 85°C) um:



Bei der Reaktion von SiF_2 mit CO bzw. NO (8) bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs konnten infrarotspektroskopisch die Verbindungen $(\text{SiF}_2)_2(\text{CO})_2$ und $\text{SiF}_2(\text{NO})_2$ nachgewiesen werden, die aber bereits bei -150°C explosionsartig unter Bildung von Siliciumoxidfluoriden zerfielen.

1.2.2. Reaktionen des $[\text{SiCl}_2]_x$

Die Pyrolyse (95, 142) beginnt bei 250°C ; sie führt zu den Subchloriden $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ($n = 1$ bis 6) und zu Produkten der Zusammensetzung $[\text{SiCl}_{<2}]_x$. Geht bei Temperatursteigerung die Chlor-Abspaltung weiter als bis zur Stufe des rotbraunen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen $[\text{SiCl}]_x$, so entsteht neben $[\text{SiCl}_{<1}]_x$ als einziges flüchtiges Abbauprodukt SiCl_4 .

Halogenierung. Während die Chlorierung (15, 84, 95, 142) bei schwach erhöhten Temperaturen (ca. 60°C) unter Bildung der Subhalogenide $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ($n = 2$ bis 5) vor sich geht, müssen zur Bromierung (15, 84) höhere Temperaturen aufgewandt werden. Im Bombenrohr entstehen bei 150°C die Verbindungen SiCl_3Br (Kp 88°C), SiCl_2Br_2 (Kp $104\text{--}106^\circ\text{C}$) und $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ (Fp 58°C ; Kp $80^\circ\text{C}/\text{HV}$), während die Bromierung in siedendem Tetrachlorkohlenstoff zu SiCl_2Br_2 , $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{Br}_2$ (Kp 225°C) und einem nicht trennbaren Gemisch von $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}\text{Br}_2$ und $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}\text{Br}_2$ (neben SiBr_4 , Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8) führt. $[\text{SiCl}_2]_x$ und Jod schließlich (15, 84) liefern im Bombenrohr bei 200°C in Gegenwart von katalytischen Mengen Kupferpulver SiCl_3J (Kp $110\text{--}114^\circ\text{C}$), SiCl_2J_2 (Kp $170\text{--}173^\circ\text{C}$), SiClJ_3 (Kp $230\text{--}235^\circ\text{C}$) und $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{J}_2$ (weiße Kristalle).

Die Einwirkung von Schwefel (19) führt bei 170°C zu

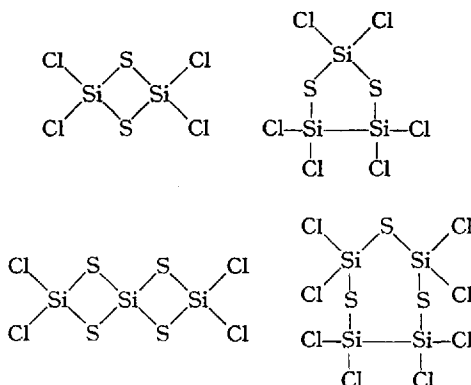
$\text{Si}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$ (farblose Kristalle, Fp 75°C ; Kp/22,5 mm 92°C ; Ausbeute 41,7 %)

$\text{Si}_3\text{S}_2\text{Cl}_6$ (farblose Flüssigkeit, Kp/2,5 mm $92\text{--}93^\circ\text{C}$)

$\text{Si}_3\text{S}_4\text{Cl}_4$ (farblose Kristalle, Fp 126 °C, Subl.-P. 80 °C/HV)

$\text{Si}_4\text{S}_3\text{Cl}_8$ (gelbliches Öl, Kp 136–138 °C).

Für diese Substanzen können folgende Strukturen angenommen werden:



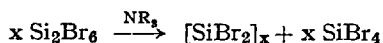
Erfolglos sind Umsetzungsversuche (15) von $[\text{SiCl}_2]_x$ mit Chlorcyan (Bildung von SiCl_4 und $(\text{CN})_2$), AgCN , KCN , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CH_3CN und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ verlaufen, während mit CH_3Cl im Bombenrohr bei 300 °C in Gegenwart von geringen Mengen Kupferpulver CH_3SiCl_3 neben wenig $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gewonnen werden konnte.

1.2.3. Reaktionen des $[\text{SiBr}_2]_x$

Pyrolyse: Das thermisch aus SiBr_4 und Si (92, 123) und das aus SiBr_4 und Mg in Ätherlösung (42) dargestellte $[\text{SiBr}_2]_x$ zeigen gleiches thermisches Verhalten. Bei 160–200 °C wird gemäß den obigen Literaturangaben neben Subbromiden der Zusammensetzung $[\text{SiBr}_{<2}]_x$ ausschließlich Si_2Br_6 gebildet. Neuere Untersuchungen anhand größerer Mengen von $[\text{SiBr}_2]_x$ (142) haben diesen kaum erklärbaren Befund erweitern können: Bis das „niederwertige“ orangefarbene Dismutationsprodukt $[\text{SiBr}]_x$ erreicht ist (bei 325–350 °C; dieser Punkt macht sich durch das Erstarren der bis dahin flüssigen Masse bemerkbar), werden SiBr_4 , Si_2Br_6 , Si_3Br_8 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ als „höherwertige“ flüchtige Substanzen abgegeben; oberhalb dieser Temperatur entsteht als flüchtiges Produkt nurmehr SiBr_4 , während sich die Zusammensetzung des Rückstands mehr und mehr der des reinen Siliciums nähert. Dies ist bei 600 °C erreicht.

Aus 107 g $[\text{SiBr}_2]_x$ konnten bei einer während 17 Stunden bis 400 °C geführten Pyrolyse 12,8 g SiBr_4 , 42,3 g Si_2Br_6 , 9,9 g Si_3Br_8 , 6,5 g $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und 3,0 g $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ isoliert werden.

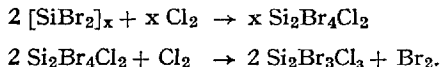
Die Pyrolyse eines durch katalytische Disproportionierung nach



dargestellten $[\text{SiBr}_2]_x$, dem noch – unabtrennbares – Trimethylamin anhaftet, liefert als flüchtiges Produkt ausschließlich SiBr_4 (neben ganz wenig Si_2Br_6) (742). Diese Tatsache läßt sich zwanglos mit der katalytischen Wirkung erklären, die das Trimethylamin auch hinsichtlich des Abbaus von $[\text{SiBr}_2]_x$ zu SiBr_4 ausübt. Experimentell konnte das dadurch bewiesen werden, daß ein aus SiBr_4 und Si hergestelltes $[\text{SiBr}_2]_x$ in Gegenwart von Trimethylamin thermisch zu $[\text{SiBr}]_x$ und zu SiBr_4 als einzigem flüchtigen Dismutationsprodukt abgebaut wurde.

Halogenierung. Daß durch Fluorierung von $[\text{SiBr}_2]_x$ mit verschiedenen Fluorierungsmitteln stets SiF_4 entstand, ist bereits dargelegt worden.

Die Chlorierung in CCl_4 -Lösung bei 0°C sollte zu einem Gemisch von SiCl_4 , $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ und $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{Br}_3$ führen (92, 123). Eine spätere Untersuchung der Einwirkung von flüssigem Chlor bei -40°C (97) ergab nach fünftägiger Reaktion die Bildung von $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{Br}_3$ (farblose Flüssigkeit; K_p $120^\circ\text{C}/\text{HV}$) und $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$ (farblose Kristalle; Subl.-P. $120^\circ\text{C}/\text{HV}$). Das Entstehen von $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{Br}_3$ hatte das Freiwerden von elementarem Brom zur Folge:



Erste Versuche (97), durch stöchiometrisch genau dosierte Brommengen einen Abbau des $[\text{SiBr}_2]_x$ zu definierten kurzkettigen Siliciumbromiden, etwa nach

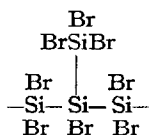


zu erwirken, waren insofern nicht erfolgreich, als stets ein Gemisch verschiedener Vertreter der Klasse $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ erhalten wurde. Spätere Untersuchungen (742) zeigten, daß nicht das stöchiometrische Verhältnis von $[\text{SiBr}_2]_x$ zu Brom als bestimmend angesehen werden kann, sondern daß die Reaktionstemperatur für die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts entscheidend ist:

Bei Zimmertemperatur (unter jeweiliger Kühlung, falls sich das Reaktionsgemisch zu stark erwärmte) wurden bei einem Molverhältnis $[\text{SiBr}_2]_x : \text{Br}_2 = 1 : 0,5$ SiBr_4 , Si_2Br_6 , Si_3Br_8 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ erhalten, während bei 200°C ausschließlich SiBr_4 und Si_2Br_6 entstanden. (Aus 292,5 g $[\text{SiBr}_2]_x$ und 123 g Brom wurden bei Zimmertemperatur erhalten: 25,3 g SiBr_4 , 53,8 g Si_2Br_6 , 90,5 g Si_3Br_8 , 84,1 g $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und 8,6 g $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$; bei 200°C ergaben 60,9 g $[\text{SiBr}_2]_x$ 73,0 g SiBr_4 und 26,9 g Si_2Br_6 .)

Das aus Si_2Br_6 in Gegenwart von Trimethylamin hergestellte $[\text{SiBr}_2]_x$ ging bereits bei Zimmertemperatur mit Brom quantitativ in SiBr_4 über. Die die Aufspaltung der Si-Si-Bindungen katalysierende Wirkung des Trimethylamins konnte dadurch bewiesen werden, daß ein $[\text{SiBr}_2]_x$, das aus SiBr_4 und Si hergestellt worden war, mit Brom bei Zimmertemperatur bei Trimethylamin-Zugabe ebenfalls quantitativ zu SiBr_4 abgebaut wurde.

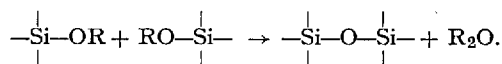
In einer Jodschmelze bei 130–200 °C im Bombenrohr (97) setzte sich $[\text{SiBr}_2]_x$ zu den nach allen bisherigen Erfahrungen zu erwartenden Produkten SiBr_2J_2 und $\text{Si}_2\text{Br}_4\text{J}_2$ (farblose Kristalle; Subl.-P. 120 °C/HV) um. Daneben entstanden SiBr_3J und $\text{Si}_2\text{Br}_3\text{J}_3$ (farblose Kristalle; Kp 180 °C/HV). Diese evtl. durch Dismutationsreaktionen zu erklärenden Produkte könnten auch dazu herangezogen werden, auf Kettenverzweigungen im Ausgangsmaterial $[\text{SiBr}_2]_x$



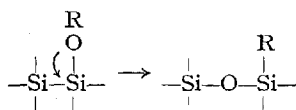
zu schließen. Solange eine derartige Annahme jedoch nicht durch Aussagen von physikalischen Meßmethoden her erhärtet werden kann, sollte ihr keine entscheidende Bedeutung beigemessen werden.

Die Hydrolyse des $[\text{SiBr}_2]_x$ (92, 123) mit einer sehr verdünnten, eiskalten Salzsäure liefert ein weißes, lockeres, sehr voluminöses, in Wasser unlösliches Pulver, das mit Laugen stürmisch Wasserstoff entwickelt. Die exakte Charakterisierung dieser „Subkieselsäure“ steht noch aus.

Umsetzung mit Alkoholen (123) sollte Subester des Siliciums vom Typ $[\text{Si}(\text{OR})_2]_x$ geben. Es trat zwar eine stark exotherme Reaktion unter HBr-Entwicklung ein, jedoch zeigte sich, daß die erhaltenen zähflüssigen, gelben, äußerst hydrolyseempfindlichen Öle nicht halogenfrei waren (Zusammensetzung z.B. $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_{1,87}\text{Br}_{0,13}]_x$, $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1,71}\text{Br}_{0,27}]_x$). Zudem traten beim Lagern bei Zimmertemperatur Kondensationsreaktionen ein:

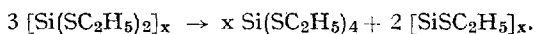


Nach gewisser Zeit – vor allem auch bei Temperaturerhöhung nahm die mit Laugen entwickelbare Menge an Wasserstoff ab, was durch eine Umlagerungsreaktion unter Ausbildung von Si-C-Bindungen gedeutet werden konnte:

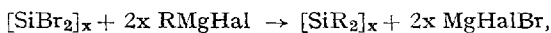


Mit Phenol liefert $[\text{SiBr}_2]_x$ eine gelbe, durchsichtige hochviskose, noch schwach bromhaltige Substanz, die keine Kondensations- und Umlagerungsneigung zeigt und daher als $[\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_x$ anzusprechen ist.

Thioalkohole und Thiophenole (62) reagieren ähnlich kompliziert wie die Alkohole: bei nur teilweisem Ersatz des im $[\text{SiBr}_2]_x$ vorhandenen Broms bilden sich durch Umlagerung Silthiangruppen aus, so daß in den Endprodukten Si-Si-, Si-Br-, Si-SR- und Si-S-Si-Bindungen nebeneinander bestehen. Völliger Ersatz des Broms ist nur möglich, wenn Bleimercaptide bei höheren Temperaturen (ca. 80 °C) angewandt werden; in diesem Falle tritt aber, bedingt durch die höhere Temperatur, neben der intramolekularen Umlagerung zu Silthian-Derivaten noch eine Disproportionierung ein:



Die Grignardierung des $[\text{SiBr}_2]_x$ (92, 123) gelingt glatt gemäß der Gleichung



Hal = Br, J; R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉

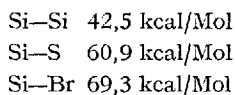
wobei die Reaktionsfähigkeit der Grignardverbindungen mit der Größe der Reste R abnimmt.

Die erhaltenen Silicium(II)-alkyle sind gelbe, durchsichtige Öle, deren Viscosität mit der Größe der Reste R zunimmt. Sie sind hydrophob und entwickeln mit Laugen nur sehr langsam Wasserstoff. Bei Sauerstoff-Zutritt werden die Öle durch Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen trübe und plastisch formbar.

Mit Arylgrignard-Verbindungen findet keine vollständige Substitution des im $[\text{SiBr}_2]_x$ enthaltenen Broms statt.

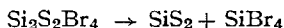
Methylbromid (123) liefert bei 200–220 °C, wie zu erwarten, CH₃SiBr₃ neben geringeren Mengen (CH₃)₂SiBr₂ und SiBr₄.

Die Reaktion mit Schwefel (19, 124) muß in Anbetracht der Dissoziationsenergien

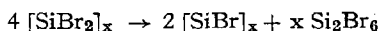


exotherm unter Spaltung der Si-Si-Bindungen und Ausbildung von Silthian-Bindungen Si-S-Si verlaufen. Ein hiernach zu erwartendes

$[\text{SiSBr}_2]_x$ konnte nicht erhalten werden, wohl aber entstanden bei 230 °C und einem Druck von 5–6 Torr $\text{Si}_2\text{S}_2\text{Br}_4$, $\text{Si}_3\text{S}_2\text{Br}_6$ (Kp 147 °C/1,5 mm) und $\text{Si}_4\text{S}_3\text{Br}_8$ (Kp 150 °C/HV) neben SiBr_4 und Si_2Br_6 . Der Verlauf der Reaktion ist im Prinzip der bei 170 °C durchgeführten Reaktion von $[\text{SiCl}_2]_x$ und Schwefel analog; da aber bei 230 °C gearbeitet wurde, entstand nebenher das aus der Disproportionierung von $\text{Si}_2\text{S}_2\text{Br}_4$ bei 180 °C nach



stammende SiBr_4 sowie das bei 200 °C aus $[\text{SiBr}_2]_x$ nach



gebildete Si_2Br_6 .

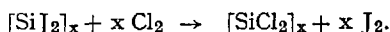
Zur Frage der mutmaßlichen Strukturen der erhaltenen Sulfobromide vgl. die Angaben über die analogen Sulfochloride im Kap. 1.1.2. Das dem $\text{Si}_3\text{S}_4\text{Cl}_4$ entsprechende $\text{Si}_3\text{S}_4\text{Br}_4$ wurde nicht erfaßt; seine Bildung ist gleichwohl nicht in Abrede zu stellen.

Bei der Ammonolyse des $[\text{SiBr}_2]_x$ mit flüssigem NH_3 (92, 123) wurden silazangruppen-haltige Subamide wechselnder Zusammensetzung erhalten; die Hydrierung mit LiAlH_4 lieferte ein elfenbeinfarbenes flockiges Subhydrid, dessen exakte Charakterisierung noch aussteht.

1.2.4. Reaktionen des $[\text{SiJ}_2]_x$

Pyrolyse (91, 94): Silicium(II)-jodid erweicht bei ca. 150 °C zu einer dunkelroten, zähen Flüssigkeit, die sich oberhalb 240 °C unter starker Blasenbildung zersetzt. Ihre Farbe hellt sich mit steigender Temperatur auf. Der flüssige Zersetzungsrückstand erstarrt bei 350 °C nach mehreren Stunden zu festem, porösem, orangefarbenem $[\text{SiJ}]_x$. Als flüchtige Reaktionsprodukte entstehen SiJ_4 und Si_2J_6 . Weitere Homologe der Reihe $\text{Si}_n\text{J}_{2n+2}$ konnten in keinem Falle isoliert werden. (Aus 112 g $[\text{SiJ}_2]_x$ wurden bei 350 °C im Hochvakuum während 10 Stunden 33 g SiJ_4 und 44 g Si_2J_6 erhalten.)

Halogenierung (91, 94): Bei der Einwirkung von Chlor auf eine $[\text{SiJ}_2]_x$ -Suspension in Tetrachlorkohlenstoff bei –15 °C tritt unter Jodausscheidung eine zu ca. 96 % erfolgende Substitution des Jods durch Chlor ein:



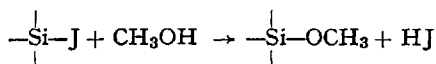
Durch Abbau des gebildeten $[\text{SiCl}_2]_x$ wurde nebenher eine kleine Menge $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ gebildet.

Bei Zimmertemperatur trat neben der Substitution eine Spaltung auf; beim Überleiten eines mit Argon verdünnten Chlorstroms über feinkörniges $[\text{SiJ}_2]_x$ wurden Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, jedoch keine gemischten Siliciumjodidchloride $\text{SiJ}_x\text{Cl}_{4-x}$, erhalten.

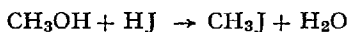
Analog verläuft die Reaktion mit Brom; allerdings geben $[\text{SiJ}_2]_x$ und Brom (im Unterschuß) erst bei Zimmertemperatur $[\text{SiBr}_2]_x$, das noch geringe Mengen Jod enthält. Mit geringeren Mengen Brom entstehen partiell substituierte gelbe, feste Subhalogenide etwa der Zusammensetzung $[\text{SiBr}_{1,4}\text{J}_{0,6}]_x$. Die Bromierung des zur Herstellung von $[\text{SiJ}_2]_x$ dienenden Vorprodukts $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ bei 50°C führte zu Si_2Br_6 , Si_3Br_8 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ neben $[\text{SiBr}_2]_x$, dessen Bildung zwanglos durch eine bei der destillativen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte stattfindende Pyrolyse des primär entstandenen $[\text{SiBr}_{2,2}]_x$ erklärt werden kann.

Die Jodierung gibt im Bombenrohr bei 90°C SiJ_4 und Si_2J_6 , bei 190°C ausschließlich SiJ_4 . Da z. B. aus 39 g $[\text{SiJ}_2]_x$ neben 7 g SiJ_4 47,4 g Si_2J_6 erhalten werden können, stellt dieser Weg eine vorzügliche präparative Methode zur Gewinnung des sonst nur sehr umständlich herstellbaren Si_2J_6 dar – zumal statt des $[\text{SiJ}_2]_x$ auch das primär bei der Einwirkung einer Glimmentladung auf SiJ_4 -Dämpfe entstehende $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ eingesetzt werden kann.

Die Hydrolyse (96) mit Wasser, verdünnter Salzsäure oder wäßriger NaCl-Lösung (bei -20°C) führt zu bisher nicht genügend charakterisierten Subkieselsäuren, die z. T. bereits Si–O–Si-Bindungen enthalten und extrem sauerstoff-empfindlich sind. Gleichartige Produkte werden aus $[\text{SiJ}_2]_x$ und Methanol erhalten, da der nach



entstehende Jodwasserstoff mit überschüssigem Methanol gemäß



unter Bildung von Wasser reagiert und dieses dann, die Si–J- und Si–OCH₃-Bindungen hydrolysierend, in das Reaktionsgeschehen eingreift.

2. Die Siliciumsubhalogenide des Typs SiHal

Darstellungsweisen, Eigenschaften und Reaktionen der Verbindungsklasse $[\text{SiHal}]_x$ unterscheiden sich z. T. deutlich von denen der Klasse $[\text{SiHal}_2]_x$. Dies beruht einmal darauf, daß alle Silicium(I)-halogenide als

festen hochpolymere, absolut unlösliche Substanzen vorliegen, die dementsprechend eine verminderte Reaktionsbereitschaft und Reaktionsvielfalt aufweisen. Eine Ausnahme macht lediglich das $[\text{SiJ}]_x$, das zum Unterschied vom $[\text{SiJ}_2]_x$ deshalb reaktionsfähiger ist, weil die Angriffe von Reaktionspartnern nicht durch 2 große Jodatome pro Siliciumatom abgeschirmt sind. Die Darstellungsweisen erhalten eine gewisse Eintönigkeit dadurch, daß alle Siliciumhalogenide des Typs $\text{SiHal}_{>1}$ bei höherer Temperatur (meist ca. 350 °C) in $[\text{SiHal}]_x$ übergehen, das als letzte „Stufe“ vor dem Erreichen des Endabbauprodukts der Siliciumhalogenide, des elementaren Siliciums selbst, fungiert.

Es hat den Anschein, daß die Zusammensetzung $[\text{SiHal}]_x$ allerdings nicht eine wohldefinierte Abbaustufe darstellt, sondern daß der kontinuierlich mit der Temperaturerhöhung fortschreitende Abbau der „höherwertigen“ Siliciumhalogenide bei einer empirisch zu ermittelnden Temperatur gestoppt werden muß, wenn die Zusammensetzung des Rückstands ein Verhältnis $\text{Si}:\text{Br} = 1:1$ aufweisen soll (92, 123, 142). Es ist in Anbetracht der Eigenschaften der abdestillierenden und absublimierenden Zersetzungsprodukte unmöglich, den Abbau etwa thermogravimetrisch exakt zu verfolgen.

Darüber hinaus stellt die Einwirkung von Halogenen bzw. Halogeniden auf das Calciumsilicid CaSi_2 eine Besonderheit – vor allem im Hinblick auf die strukturellen Eigenheiten der so erhaltenen Silicium(I)-halogenide – dar.

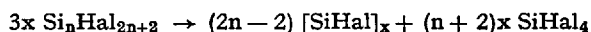
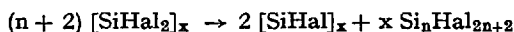
2.1. Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Silicium(I)-halogenide $[\text{SiHal}]_x$

Die Darstellung der Silicium(I)-halogenide ist auf folgenden Wegen möglich:

a) durch Pyrolyse von Siliciumtetrahalogeniden oder durch Einwirkung einer Glimentladung auf Siliciumtetrahalogenide



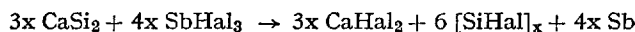
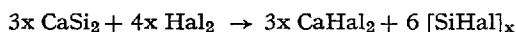
b) durch Pyrolyse von Subhalogeniden $\text{SiHal}_{>1}$, z. B.



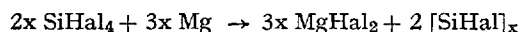
c) durch Disproportionierung von Si_2Hal_6 bei höherer Temperatur



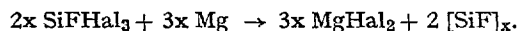
d) durch Umsetzung von CaSi_2 mit Halogenen, mit Interhalogenverbindungen oder mit Halogeniden, z.B.



e) durch Umsetzung von SiHal_4 in Ätherlösung mit Magnesium

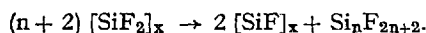


f) im Falle des $[\text{SiF}]_x$: durch Umsetzung von Verbindungen des Typs SiFHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit Magnesium:

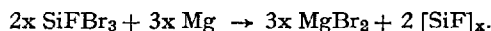


2.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiF}]_x$ (74, 86, 90, 132)

Beim Erhitzen von $[\text{SiF}_2]_x$ auf 200–350 °C im Vakuum entsteht festes hochpolymeres $[\text{SiF}]_x$, das beim weiteren Erhitzen auf 400 °C explosionsartig in Silicium und SiF_4 zerfällt (132):



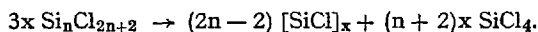
Ein weiteres Verfahren besteht in der Umsetzung von SiFBr_3 mit Magnesium in Ätherlösung (74, 86):



Die mit Trimethylamin katalysierte Disproportionierung von Si_2F_6 (90) führt bei Zimmertemperatur zu einer festen braunen, selbstentzündlichen Substanz der Zusammensetzung $[\text{SiF}_{0,91}]_x$.

2.1.2. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiCl}]_x$

Aus allen Siliciumsubchloriden (19, 55, 56, 59, 78, 95, 110, 114, 119, 120, 122, 138, 142) der Zusammensetzung $[\text{SiCl}_{>1}]$ kann durch Pyrolyse, meist bei ca. 350 °C $[\text{SiCl}]_x$ erhalten werden:

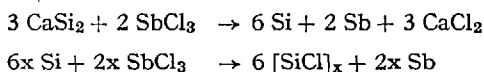


51 g $[\text{SiCl}_2]_x$ liefern bei 350 °C im Hochvakuum 13,2 g $[\text{SiCl}]_x$ (95, 142).

Wird SiCl_4 im Gemisch mit Wasserstoff einer Glimmentladung ausgesetzt, so bildet sich ebenfalls $[\text{SiCl}]_x$ (43).

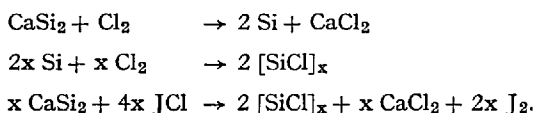
Durch Disproportionierung von Si_2Cl_6 bei $< 180^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Tri-*n*-butylamin bildet sich $[\text{SiCl}]_x$ neben SiCl_4 (22).

Calciumsilicid CaSi_2 (16, 17, 40, 41, 45, 53, 54) dient als Ausgangsmaterial für wohldefiniertes, lepidoides $[\text{SiCl}]_x$. Die Chlorierung dieses Silicids kann durch SbCl_3 – über eine besonders reaktionsfähige Form des Siliciums – nach



in *o*-Dichlorbenzol oder Tetrachlorkohlenstoff (53, 54) bzw. durch FeCl_3 , S_2Cl_2 oder PCl_5 (16) in Tetrachloräthan-Suspensionen bei Temperaturen über 60°C erfolgen.

Mit elementarem Chlor (17) in CCl_4 -Suspension – in Gegenwart von etwas Kupferpulver – ist die $[\text{SiCl}]_x$ -Bildung ebenso möglich, wie mit Jod(I)-chlorid (40, 41):

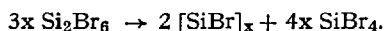


$[\text{SiCl}]_x$ ist eine – je nach der Darstellungsart – gelb/orange bis braun gefärbte, in allen Lösungsmitteln unlösliche Festsubstanz. Wenn auch die formelmäßige Zusammensetzung der Substanz prinzipiell eine Schichtenstruktur erwarten läßt, ist diese doch einzig und allein in den lepidoiden, aus CaSi_2 entstehenden Formen zweifelsfrei vorhanden.

Das auf anderen Wegen hergestellte $[\text{SiCl}]_x$ erlaubt wegen seines amorphen Charakters keine Strukturbestimmung.

2.1.3. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{SiBr}]_x$ (19, 41, 42, 78, 90, 92, 123, 142)

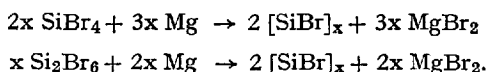
Alle Siliciumsubbromide erleiden beim Erhitzen einen Abbau, der bei etwa 350°C zu einem Produkt der Zusammensetzung $[\text{SiBr}]_x$ führt. Wird die katalytische Si_2Br_6 -Disproportionierung, die bei 125°C das $[\text{SiBr}_2]_x$ gibt, bei $200\text{--}220^\circ\text{C}$ durchgeführt, so entsteht $[\text{SiBr}]_x$ (90):



SiBr_4 -Dämpfe zersetzen sich bei 1400°C im Hochvakuum zu Silicium, Brom, kurzkettigen Siliciumbromiden und einer kleinen Menge $[\text{SiBr}]_x$ (90).

Die Reaktion von CaSi_2 mit JBr (47) kann zur gezielten Darstellung eines lepidoiden $[\text{SiBr}]_x$ herangezogen werden.

SiBr_4 und auch Si_2Br_6 reagieren in Ätherlösung mit Magnesium gemäß



Das mitgebildete MgBr_2 kann durch Extraktion mit Äther entfernt werden (78, 92).

$[\text{SiBr}]_x$ ist eine gelbbraun bis braungefärbte, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz.

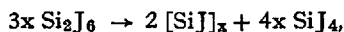
2.1.4. Darstellung und Eigenschaften des $[\text{SiJ}]_x$ (31, 32, 77, 94, 107, 115, 116)

$[\text{SiJ}]_x$ ist durch Pyrolyse von $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$, $[\text{SiJ}_2]_x$ (32, 94) und Si_2J_6 (31, 32, 77, 115, 116) sowie durch katalytische Disproportionierung von Si_2J_6 (77) zugänglich.

Die thermische Zersetzung von $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ (s. Abschn. 1.1.4.) führt über die bei $230\text{--}240^\circ\text{C}$ erreichte Stufe des $[\text{SiJ}_2]_x$ bei 350°C zur Bildung von $[\text{SiJ}]_x$.

Beim Einsatz von $[\text{SiJ}_2]_x$ als Ausgangsmaterial können aus 112 g $[\text{SiJ}_2]_x$ bei 350°C im HV innerhalb von 10 Stunden 35 g $[\text{SiJ}]_x$ (neben den flüchtigen Verbindungen SiJ_4 und Si_2J_6) erhalten werden.

Aus Si_2J_6 konnte im Stickstoffatom bei $350\text{--}400^\circ\text{C}$ $[\text{SiJ}]_x$ gebildet werden (116):



die mit Trimethylamin katalysierte Disproportionierung erfolgte im Bombenrohr bei 250°C (77).

$[\text{SiJ}]_x$ ist orangefarben, amorph und in allen Lösungsmitteln unlöslich.

2.2. Reaktionen der Silicium(I)-halogenide $[\text{SiHal}]_x$

Umsetzungsprodukte von Silicium(I)-fluorid und von Silicium(I)-bromid sind bis heute nicht bekannt. Bei den Reaktionen des $[\text{SiCl}]_x$ und des $[\text{SiJ}]_x$ sind Aggregatzustand und Unlöslichkeit dieser Substanzen

verantwortlich dafür, daß viele Reaktionen zu uneinheitlichen Produkten führen; Substitutions-, Spaltungs- und Aufbaureaktionen laufen meist nebeneinander her.

2.2.1. Reaktionen des $[\text{SiCl}]_x$ (40, 41, 44, 110)

Bei der Pyrolyse $>350^\circ\text{C}$ werden flüchtige Siliciumchloride abgegeben; den Endpunkt stellt bei 700°C die Bildung von elementarem Silicium dar (110). Bei der Chlorierung entstehen flüchtige Si-chloride, der Rückstand ist uneinheitlich. Mit flüssigem Brom reagiert $[\text{SiCl}]_x$ unter Feuererscheinung; Bromdampf führt bei 0°C zu einem chlor- und bromhaltigen Subhalogenid. Uneinheitlich sind auch die bei 250°C im Bombenrohr erhaltenen Jodierungsprodukte (110). Bei -20°C reagiert wasserhaltiger Äther unter Bildung einer Subkieselsäure, der die Zusammensetzung $[\text{Si}_4(\text{OH})_6]_x$ zugeschrieben wird (110).

Ein dem $[\text{SiCl}]_x$ nahestehendes $[\text{SiCl}_{1,1}]_x$ kann mit Methylchlorid bei 320°C im Bombenrohr zu SiCl_4 , Si_2Cl_6 , $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und nicht-flüchtigen hochpolymeren Produkten umgesetzt werden (44).

Das aus CaSi_2 dargestellte lepidoide $[\text{SiCl}]_x$ wird mit Lithiummethyl in $[\text{SiCH}_3]_x$ überführt; Alkohole ($\text{R} = \text{Methyl-, Äthyl-, Propyl-}$) geben unter Erhalt der Zusammensetzung $[\text{SiX}]_x$ Verbindungen wie z.B. $[\text{Si}(\text{OR})_{0,7}\text{Cl}_{0,3}]_x$ (40, 41).

2.2.2. Reaktionen des $[\text{SiJ}]_x$ (32, 116)

Die in CCl_4 -Suspension durchgeführte Chlorierung ergibt ebenso wie die Bromierung bei -15°C noch schwach jodhaltige, gelbbraune Subhalogenide der Zusammensetzung $[\text{SiHal}_{1,7}]_x$ (32).

Bei der Jodierung im Bombenrohr bei 120°C wird quantitativ Si_2J_6 – neben wenig SiJ_4 – gebildet (32).

Die Hydrolyse in Eiswasser führt zu einer Subkieselsäure der Zusammensetzung $[\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_3]_x$ (116).

3. Die Siliciumsubhalogenide des Typs $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$

Zu dieser Klasse zählen die Verbindungen, in denen das Silicium die „Oxydationsstufe“ $>2 < 4$ aufweist; speziell sind dies die Subhalogenide Si_2Hal_6 , Si_3Hal_8 , $\text{Si}_4\text{Hal}_{10}$, $\text{Si}_5\text{Hal}_{12}$ und $\text{Si}_6\text{Hal}_{14}$. Alle Glieder dieser Reihe sind bei den Chloriden zu realisieren; das „höchste“ Bromid ist das $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$, während von Fluoriden nur die ersten drei Glieder als

Individuen isolierbar sind. Als Vertreter der Jodide ist bisher nur das Si_2J_6 bekannt.

Von besonderem Interesse sind die Disiliciumhexahalogenide, da sie als Subhalogenide mit nur *einer* Si–Si-Bindung als übersichtlich zu handhabende Modellsubstanzen für Reaktionen an Subhalogeniden dienen können, die mehrere Si–Si-Bindungen im Molekül enthalten.

Eine besondere Rolle spielen die Verbindungen $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ (bzw. $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$) (111, 117), die nach heutigen Vorstellungen besser als dem $[\text{SiCl}_2]_x$ ähnliche Subhalogenide $[\text{SiCl}_{2,2}]_x$ (bzw. $[\text{SiCl}_{2,08}]_x$) anzusehen sind.

In den folgenden Ausführungen ist das Hauptgewicht auf die neueren Ergebnisse im Bereich der Verbindungen $\text{Si}_2\text{Hal}_6 \dots \text{Si}_6\text{Hal}_{14}$ gelegt worden, während die Fülle der Reaktionen, die zu mehr oder weniger komplizierten Gemischen dieser Subhalogenide führen, nur summarisch dargestellt ist.

3.1. Allgemeine Darstellungsmethoden der Subhalogenide $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$

Die Darstellung der Substanzen $\text{Si}_2\text{Hal}_6 \dots \text{Si}_6\text{Hal}_{14}$ – sofern die einzelnen Glieder in Verbindung mit den entsprechenden Halogenen überhaupt existenzfähig sind – gelingt auf folgenden Wegen:

- 1) aus Silicium und Halogenen, bzw. Halogenwasserstoffen
aus Siliciden und Halogenen, bzw. Halogenwasserstoffen
- 2) aus SiHal_4 , bzw. SiHHal_3 durch thermische Zersetzung oder Einwirkung einer Glimmentladung
aus SiHal_4 mit Silicium, bzw. mit Metallen
- 3) aus polymeren Siliciumhalogeniden ($[\text{SiHal}_2]_x$, $[\text{SiHal}]_x$)
durch Pyrolyse,
durch Abbau mit Halogenen
- 4) für gezielte Synthesen einzelner Glieder der Reihe:
durch Disproportionierung von Subhalogeniden
durch Halogenaustausch an vorgegebenen Individuen.

Zu 1) Silicium und Halogene bzw. Halogenwasserstoffe reagieren bei ca. 300°C (in Gegenwart von Katalysatoren z. T. bei 150°C) zu SiHal_4 und Subhalogenidgemischen (17a, 33, 34, 126, 130); vorteilhaft werden auch die Silicide des Mg, Fe und Cu, besonders aber des Ca eingesetzt (Reaktionstemperatur $150\text{--}200^\circ\text{C}$) (4a, 5, 23, 45, 58, 64, 68, 79, 100, 101, 105, 107, 127, 136, 144). CaSi_2 reagiert auch mit Halogenwasserstoffen entsprechend (52a, 54).

Zu 2) Bei Einwirkung höherer Temperatur in Verbindung mit schnellem Abschrecken der Reaktionsprodukte sind Vertreter der Klasse SiHal_4 und SiHHal_3 geeignete Ausgangsmaterialien (26, 27); die gleichen Verbindungen

können auch (z. T. mit beigemischtem Wasserstoff) der Glimmentladung ausgesetzt werden (2—4, 10—12, 43, 60, 88, 112).

Si-tetrahalogenide ergeben bei 1000—1250 °C mit elementarem Silicium (neben den $[\text{SiHal}_2]_x$ -Verbindungen) die Subhalogenide $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$ (80, 81, 90, 92, 97, 123, 137, 138, 139, 142).

Eine wesentliche Reaktionsweise basiert auf der Anwendung des „heißkalten Rohrs“ von *St. Claire-Deville* (24, 137—139), in abgewandelter Form auf der Anwendung des „Abschreckrohres“ von *Stähler* (125): SiHal_4 setzt sich hierbei (in Gegenwart von H_2) bei ca. 1100 °C mit dem im SiC-Heizstab enthaltenen Si um (83, 110—122).

Das von *Schwarz* und Mitarbeitern hierbei erhaltene, als destillierbar beschriebene $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ ist als bei der destillativen Aufarbeitung „mit-gerissen“ zu betrachten, da nach (55, 56) nur Produkte bis $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ unzersetzt destillierbar sind.

Zweckmäßig kann auch die Svedberg-Methode (129) der Kolloidzerstäubung von Si in SiHal_4 angewandt werden (55, 56).

Statt Si kann auch SiH_4 zur Reaktion mit SiHal_4 herangezogen werden (21). SiHal_4 reagiert mit Metallen wie Zink (in Form eines Zinklichtbogens) (128), oder mit Magnesium (42) bzw. Silber (31, 77, 116) zu Subhalogeniden.

Zu 3) Durch Pyrolyse werden Vertreter der Klasse $[\text{SiHal}_{2,2}]_x$ bzw. $[\text{SiHal}_2]_x$ bei 200—350 °C abgebaut (95, 110, 111, 114, 119, 121—123, 132, 142).

Die Aufhalogenierung von polymeren Subhalogeniden (15, 84, 90, 95, 97, 142) ist als besonders günstige Methode zur präparativen Darstellung von Si-Subbromiden anzusehen.

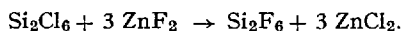
Zu 4) Durch Wahl entsprechender Bedingungen können vorgegebene Subhalogenide thermisch — meist in Gegenwart von Aminen als Katalysatoren — so disproportioniert werden, daß ausschließlich bestimmte Subhalogenide entstehen (48, 49, 51, 52, 70, 89, 140, 147); das gleiche Ziel kann durch Halogenaustausch, vor allem im Bereich der Si_2Hal_6 -Verbindungen, erreicht werden (1, 25, 31, 60, 93, 98, 100).

3.2. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der Subhalogenide Si_2Hal_6 , sowie Si_3Hal_8 . . . $\text{Si}_6\text{Hal}_{14}$

Unter den Verbindungen $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$ nehmen die Disiliciumhexahalogenide Si_2Hal_6 als am besten charakterisierte niedermolekulare Subhalogenide — mit nur einer Si—Si-Bindung im Molekül — einen besonderen Platz ein. Sie sind als Modellsubstanzen für das Studium von Verbindungen, die mehrere Si—Si-Bindungen im Molekül enthalten, hervorragend geeignet. Zudem fungieren sie in ausgeprägtem Maße als Ausgangsmaterialien für die übrigen niedermolekularen Subhalogenide Si_3Hal_8 . . . $\text{Si}_6\text{Hal}_{14}$. Eingehender wird diese Körperklasse im Falle der Chloride im folgenden abgehandelt werden. Bei den entsprechenden Fluor- und Bromverbindungen kann auf die Ausführungen in den Abschn. 1.1.1. und 1.2.1. bzw. 1.1.3. und 1.2.3. verwiesen werden.

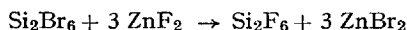
3.2.1. Si_2F_6

Das klassische Darstellungsverfahren für Si_2F_6 ist die Fluorierung von Si_2Cl_6 mit ZnF_2 (98, 100):



Es hat sich gezeigt (25, 60), daß die Reaktionsfähigkeit des ZnF_2 ganz entscheidend von der Feinteiligkeit, dem Feuchtigkeitsgehalt und der Anwesenheit kleiner Mengen freier Flußsäure abhängt. Ein völlig trockenes, HF-freies ZnF_2 reagiert nicht mit Si_2Cl_6 !

Fehlanalysen bei der Weiterverwendung des Si_2F_6 – besonders zur Darstellung von $[\text{SiF}_2]_x$ – (25, 60, 93) haben zur besonderen Reinheitsprüfung des aus Si_2Cl_6 und ZnF_2 dargestellten Produkts geführt. Es erwies sich dabei (25, 93), daß neben der Fluorierung unvermeidbar eine Spaltung der Si–Si-Bindung einhergeht, die das – destillativ praktisch nicht abtrennbare – SiCl_3F liefert. Es war nur möglich, auf präparativ-gaschromatographischem Wege beide Produkte voneinander zu trennen (25, 93). Anschließend gelang es, durch die Umsetzung von Si_2Br_6 mit ZnF_2



mit Leichtigkeit reines Si_2F_6 zu erhalten, da die Nebenprodukte der Fluorierung (SiBr_3F und SiBr_4) leicht abgetrennt werden konnten (25).

Bei der thermischen Zersetzung von $[\text{SiF}_2]_x$ bei 200–350 °C (132) wird Si_2F_6 in kleinen Mengen neben den übrigen Verbindungen $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ erhalten. Das Addukt $2 \text{SiF}_2 \cdot \text{BF}_3$ (= Si_2BF_7) liefert bei der Umsetzung mit J_2 das Si_2F_6 in guter Ausbeute (133).

Fehlgeschlagen sind folgende a priori aussichtsreichen Darstellungsversuche: die Fluorierung von Si_2Cl_6 in unpolaren und polaren Lösungsmitteln (25), die Einwirkung einer Glimmentladung auf SiF_3Hal (hier tritt jedesmal Dismutation zu SiF_2Hal_2 ein) sowie die Umsetzung von Metallen (Ag, Hg) mit SiF_3Hal (25, 60, 88).

Bei der thermischen Disproportionierung von reinem Si_2F_6 entstehen bei 700 °C $[\text{SiF}_2]_x$ und SiF_4 (25, 93):



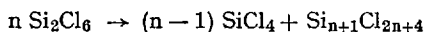
Die katalytische Disproportionierung von SiCl_3F -haltigen Si_2F_6 führt zu einem Produkt, das als $[\text{SiF}]_x$ angesprochen werden kann (60, 90). Mit elementarem Chlor findet bei Raumtemperatur keine Reaktion, beim Erhitzen Explosion statt (99). Bei der Hydrolyse bilden sich $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ („Silico-oxalsäure“), H_2SiF_6 und H_2 (98, 100).

3.2.2. Si_2Cl_6 , sowie $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \dots \text{Si}_6\text{Cl}_{14}$

Die gängige Methode zur Darstellung von Si_2Cl_6 beruht auf der Einwirkung von Chlor auf Calcium- bzw. Eisensilicide (64, 105). Das Verfahren kann wirksamer gestaltet werden durch Zugabe von Alkali- und Erdalkalichlorid-Gemischen (127). Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktion bei 250 °C in Gang kommen zu lassen und dann die Temperatur auf 150 °C zu halten (95).

Bei der Pyrolyse von $[\text{SiCl}_2]_x$ im Temperaturbereich zwischen 250 und 350 °C (92, 142) entsteht Si_2Cl_6 als Nebenprodukt ebenso wie bei der Chlorierung von $[\text{SiCl}_2]_x$. Nach (15, 84) entsteht bei 0 °C SiCl_4 und Si_2Cl_6 , während nach (142) bei 60 °C kein SiCl_4 , wohl aber Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ gebildet werden. Besondere Versuche haben gezeigt, daß Si_2Cl_6 erst bei höheren Temperaturen (200 °C) zu SiCl_4 chloriert wird (95, 142).

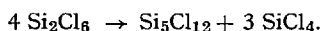
Die thermische Zersetzung des Si_2Cl_6 geht nach der Gleichung



bei 300–350 °C vor sich (19, 59, 138); in der Glimmentladung wird es zu SiCl_4 und $[\text{SiCl}_{2,2}]_x$ dismutiert (60).

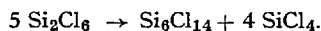
Von besonderem Interesse ist die mit Aminen katalysierte Disproportionierung (22, 46, 48–52, 70, 71, 89, 97, 140, 141, 144–147, 149, 150). Sie eröffnet einen Weg zu den Homologen, speziell zu $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$, die sich neben SiCl_4 bilden.

Bei 0 °C bis Zimmertemperatur geht im Hochvakuum in Anwesenheit von Trimethylamin folgende Reaktion vor sich (70, 89, 147):



Das Gleichgewicht wird dadurch zur rechten Seite verschoben, daß das flüchtige SiCl_4 ständig entfernt wird (49–51, 140).

Im geschlossenen System führt die Umsetzung bei der gleichen Temperatur zu $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ (48, 52, 89, 140):



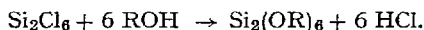
In beiden Fällen bildet sich zusätzlich $[\text{SiCl}_2]_x$. Bei höheren Temperaturen entsteht neben SiCl_4 ausschließlich $[\text{SiCl}_2]_x$ bzw. $[\text{SiCl}_{<2}]_x$ (vgl. 1.1.2.) (22, 97, 141, 146, 147, 150).

Statt Trimethylamin (70, 97, 144, 149) sind auch anwendbar: Pyridin, Pyridiniumchlorid, Chinolin (141, 145), $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$ (141, 149) und

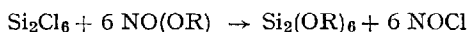
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (22). Dimethylamin spaltet die Si–Si-Bindung nicht, sondern überführt das Si_2Cl_6 bei Zimmertemperatur in $\text{Si}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$ (149)



Die Hydrolyse von Si_2Cl_6 führt zu Oxidchloriden des Siliciums (108), bei der Alkoholyse entstehen Hexaalkoxysilane (65, 67, 72):



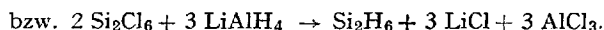
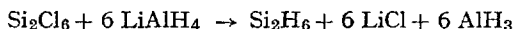
Ein neuer Weg zu dieser Körperklasse stellt die Umsetzung mit Alkyl-nitriten bei -50 bis -60°C dar (148):



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

Mit Ammoniak erhält man Si–N-haltige Kondensationsprodukte (9, 13, 14, 28, 109, 150).

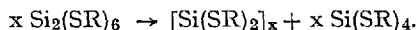
Die nahezu quantitativ verlaufende Hydrierung (29, 30, 70) eines von der Temperatur des flüssigen Stickstoffs auf Zimmertemperatur gebrachten Gemisches von Si_2Cl_6 und LiAlH_4 in Äther verläuft gemäß



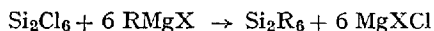
Daneben tritt auch eine – durch LiAlH_4 katalysierte – Spaltung der Si–Si-Bindung unter Entwicklung von SiH_4 ein.

Mit Schwefel werden bei 300°C Siliciumsulfochloride unregelmäßiger Zusammenetzung erhalten; die Reaktionsprodukte haben keinen Charakter einer Silicium-sub-verbindung mehr (19).

Bleiäthylmercaptid $\text{Pb}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ liefert zwar primär $\text{Si}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6$; dieses zersetzt sich aber bei der Destillation gemäß



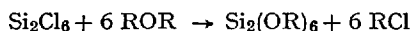
Die Umsetzung mit Grignardverbindungen (20, 38, 66, 67, 87, 104, 106, 150) führt nach



$\text{X} = \text{Cl, Br, J}; \text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$

ebenso zu Organosiliciumverbindungen wie die Einwirkung von Metallalkylen (Li, Na) (35–38a, 103, 106).

Bei Reaktionen in Ätherlösung ist mit einer Ätherspaltung



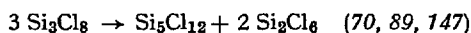
zu rechnen (57).

Aufspaltung der Si—Si-Bindung findet statt mit Wasserstoff (143), mit Halogenen (102, 142), mit Alkyl- und Arylchloriden (6, 7, 144), bei Wurtz-Fittig-Reaktionen (103, 106), bei der Hochtemperaturkondensation mit Olefinen (69) und bei Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen mittels Elektronenbestrahlungen (18). $\text{Hg}(\text{CN})_2$ spaltet bei 100°C zu Cl_3SiCN (47).

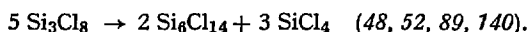
Si₃Cl₈

Die Pyrolyse bei 250 °C im Bombenrohr ergibt ein viscoses Gemisch aller niedermolekularen Si-chloride, aus dem sich Kristalle von $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ abscheiden (142).

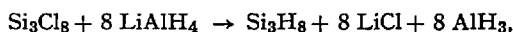
Die mit Trimethylamin katalysierte Disproportionierung verläuft bei Raumtemperatur gemäß



bzw. im geschlossenen System nach:



Bei der Hydrierung mit LiAlH_4 wird Si_3H_8 gebildet (70)



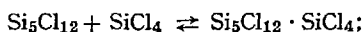
z. T. tritt aber auch eine durch LiAlH_4 katalysierte Spaltung zu $[\text{SiH}_2]_x$ und SiH_4 ein.

Si₅Cl₁₂

sollte in 3 isomeren Formen vorliegen. Nach (71) hat das bei 345 °C schmelzende, bei 70 °C im Hochvakuum sublimierende Disproportionierungsprodukt des Si_2Cl_6 Neopentyl-Struktur. Dagegen wird dem nach (70, 147) auf dem gleichen Wege dargestellten Produkt, das bei 306 °C schmilzt und bei 50 °C/HV sublimiert, eine komplexe Natur zugeschrieben, bei der vier zweiwertige SiCl_2 -Liganden über Chlorbrücken an ein SiCl_4 -Molekül gebunden sind.

Nach (89) wurden 2 verschiedene $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ -Individuen erhalten, von denen das eine – bei 340 °C schmelzende – sich in CCl_4 gut löste, während das andere – bei 345 °C schmelzende – darin unlösbar war.

Mit SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ – nicht dagegen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ – bildet $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mäßig stabile Addukte (77)



diese bei Zimmertemperatur ablaufende Reaktion kann bei 125 °C umgekehrt werden.

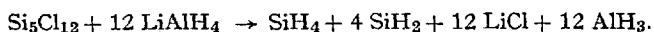
Mit HCl findet Zersetzung gemäß



statt (51, 70, 147).

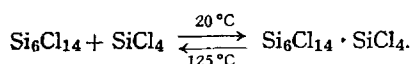
Die Chlorierung mit elementarem Chlor führt bei 200 °C langsam zu SiCl_4 und Si_2Cl_6 (70, 147).

Die Hydrierung mit LiAlH_4 setzt bei –110 °C ein und verläuft in folgender Weise (70, 147):

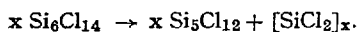


$\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$

Die katalytische Disproportionierung von Si_2Cl_6 führt im geschlossenen System zu festem $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ bzw. $\text{Si}_6\text{Cl}_{14} \cdot \text{SiCl}_4$ neben $[\text{SiCl}_2]_x$ und SiCl_4 (48, 52, 89, 140). Das locker angelagerte SiCl_4 kann bei 125 °C entfernt werden.



Die Geschwindigkeit der Sublimation ist groß, sie überlagert die bei 60 °C beginnende Zersetzung des $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ zu $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$:



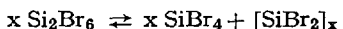
Dem auf obigem Wege erhaltenen $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ (Fp 320 °C, Subl.-P. 120 bis 125 °C/HV) wird Neoheptyl-Struktur zugeschrieben (77), wobei aber zu bedenken ist, daß bei einer Substanz der Formel $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ 5 Isomere zu erwarten sind. $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ ist in SiCl_4 , SiHCl_3 , CH_3OCH_3 und CH_2Cl_2 löslich, in Benzol unlöslich (48). Nach (89) ist es in Benzol gut löslich; zudem wurden 2 Produkte erhalten, von denen eines in CCl_4 löslich, das andere darin unlöslich ist.

3.2.3. Si_2Br_6

Da die der Si_2Cl_6 -Darstellung analoge Reaktion von Caliumsilicid mit Brom (68, 101, 107) sich als wenig ergiebig erwiesen hat, empfiehlt es sich, Si_2Br_6 aus $[\text{SiBr}_2]_x$ und Brom bei 200 °C darzustellen (142). Das bei der Gewinnung des $[\text{SiBr}_2]$ aus SiBr_4 und Si anfallende Si_2Br_6 (vgl. 1.1.3.) ist für die Weiterverarbeitung nicht geeignet, da es mit – nicht abtrennbaren, aus dem Gefäßmaterial stammenden – AlBr_3 verunreinigt ist (142).

Die Pyrolyse von $[\text{SiBr}_2]_x$ bei 350 °C liefert Si_2Br_6 neben $[\text{SiBr}]_x$, SiBr_4 , Si_3Br_8 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ (142).

Beim Erwärmen auf 125 °C in Gegenwart von Trimethylamin disproportioniert Si_2Br_6 zu SiBr_4 und $[\text{SiBr}_2]_x$ (vgl. 1.1.3.). Die Reaktionsgleichung



stellt ein Gleichgewicht dar, wie durch entsprechende Experimente im Bombenrohr gezeigt werden konnte (142).

Eine „unvollständige“ Disproportionierung von Si_2Br_6 – bei der die flüchtigen Reaktionsprodukte Gelegenheit hatten, aus dem Reaktionsraum zu entweichen –, ergab die Bildung von Si_3Br_8 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ neben SiBr_4 (142).

Die Bromierung des Si_2Br_6 mit elementarem Brom zu SiBr_4 gelingt bei 200 °C; in Gegenwart von Trimethylamin geht diese Reaktion bei Zimmertemperatur vor sich (142).

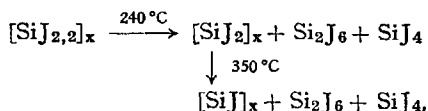
Beim Einleiten von HCl -Gas in eine Si_2Br_6 -Schmelze entstehen – unter Erhalt der Si–Si-Bindungen – gemischt-halogenierte Si_2Hal_6 -Derivate: $\text{Si}_2\text{Br}_5\text{Cl}$ (farblose Kristalle, Fp 89 °C), $\text{Si}_2\text{Br}_4\text{Cl}_2$ (farblose Kristalle, Fp 71 °C) und $\text{Si}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ (farblose Flüssigkeit, Kp 160–162 °C) (95).

3.2.4. Si_2J_6

Silicium reagiert mit Jod im N_2 -Strom bei 1100–1250 °C zu SiJ_4 , das etwa 10 % Si_2J_6 enthält (32, 150). Einen Spezialfall dieser Reaktion stellt die Umsetzung von Si mit AgJ bei 800–900 °C dar, da das AgJ bei dieser Temperatur bereits merklich in Ag und Jod zerfallen ist (61, 77). Lange Zeit war die Umsetzung von SiJ_4 mit Silber bei 280–300 °C im evakuierten Bombenrohr (31, 116) die praktisch einzige Methode zur Darstellung von Si_2J_6 . Es konnte gezeigt werden (77), daß die besten Ausbeuten durch 15stündiges Erhitzen auf 300–400 °C erzielt werden

können. Der Ersatz des Ag durch Mg (77) (6stündiges Erhitzen auf 300 °C) bringt wegen der Schwierigkeit der Abtrennung des gebildeten MgJ_2 keine Vorteile (77).

Die Methode der Wahl besteht heute in der Pyrolyse des $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ bei 240 °C, bzw. des $[\text{SiJ}_2]_x$ bei 350 °C (vgl. 1.2.4.) (32, 94):



bzw. in der Jodierung von Siliciumsubjodiden mit SiJ_4 (151) oder mit elementarem Jod im Bombenrohr bei 120 °C. Aus $(\text{SiJ}_{2,2})_x$ und $[\text{SiJ}_2]_x$ wird dabei Si_2J_6 neben SiJ_4 , aus $[\text{SiJ}]_x$ ausschließlich Si_2J_6 gebildet (32, 94). 280 g $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ liefern bei 240 °C 75 g Si_2J_6 neben 205 g $[\text{SiJ}_2]_x$; diese 205 g $[\text{SiJ}_2]_x$ ergeben bei 350 °C nochmals 80 g Si_2J_6 . Aus je 28 g der Subjodide $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$, $[\text{SiJ}_2]_x$ und $[\text{SiJ}]_x$ entstehen bei der Umsetzung mit Jod 29 g bzw. 34,5 bzw. 74,5 g Si_2J_6 .

Die Pyrolyse von Si_2J_6 führt bei ca. 400 °C zu $[\text{SiJ}]_x$ und SiJ_4 (31, 32, 107, 115, 116). In Gegenwart von Trimethylamin verläuft diese Reaktion bereits bei 250 °C (77).

Bei der Chlorierung mit HgCl_2 wird Si_2Cl_6 , bei der Bromierung mit elementarem Brom in CS_2 Si_2Br_6 (31) und bei der Jodierung mit elementarem Jod (bei 190 °C) SiJ_4 gebildet (32).

4. Die Schmelz- und Siede-(bzw. Sublimations-)punkte der wichtigsten Verbindungen

Siehe Tabelle auf Seite 197.

5. Schlußbemerkungen

Mit vorstehendem Bericht wurde eine Übersicht über die Darstellungsmethoden und Reaktionen der in den letzten Jahren in zunehmend stärker werdendem Maße bearbeiteten Klasse der Siliciumsubhalogenide gegeben. Es sollte und konnte nicht das Ziel dieser Ausführungen sein, handbuchähnliche Vollständigkeit anzustreben.

Wie in den Vorbemerkungen dargelegt, klaffen noch beträchtliche Lücken in unseren Kenntnissen über die Subhalogenide. Präparatives Material ist in großer Fülle erarbeitet worden, aber viele Fragen nach Strukturen und Bindungsverhältnissen harren – was bei den chemischen Eigen-

Tabelle. Die Schmelz- und Siede-(bzw. Sublimations-)punkte der wichtigsten Verbindungen.

	F		Cl		Br		J	
	Fp/Kp	(Lit.)	Fp/Kp	(Lit.)	Fp/Kp	(Lit.)	Fp/Kp	(Lit.)
SiX ₄	—90,2/1318 Torr SbP —95,7		—68/57,0		+5,2/154		120,5/287,5	
Si ₂ X ₆	—18,6/SbP —18,9 (100)		—1/145 (64)		+95,0/265 (12) —/SbP 90/HV (142)		262/SbP 110/HV (77) (Zers.)	
Si ₃ X ₈	—1,2/+42,0 (132)		—67 (10)/210/113 (64)		+43,3/125*/HV (142) +133 (12)/—			
Si ₄ X ₁₀	+66/68/+85,1 (132)		—/149/51/15 Torr (10) —/95*/HV (142)		+64,6/180*/HV (142) +185 (12)/—			
Si ₅ X ₁₂			+345 ± 2/SbP 70/HV (51) —/190/15 Torr (10) —/140*/HV (142)		—/220* HV (142)			
Si ₆ X ₁₄			+320 ± 3/SbP 120/HV (52) —/SbP 180*/HV (142) —/SbP 200/HV (10)					

* Badtemperatur

heiten eines überwiegenden Teils der in Frage kommenden Verbindungen nicht verwunderlich ist — noch der Beantwortung. Manche, von verschiedenen Bearbeitern stammenden Ergebnisse widersprechen einander noch. Die Verfasser sahen aber ihre Aufgabe darin, durch die Zusammenstellung der auf präparativer Grundlage erzielten Fortschritte die reizvollen Probleme aufzuzeigen, die in der Zukunft auf ihre Lösung warten.

6. Literatur

1. *Anderson, H. H.*: Replacement of Elements Attached to Silicon, Germanium and Phosphorus in Some of their Volatile Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2761 (1950).
2. *Andrejew, D. N.*: Über den Kettenmechanismus der Kondensation von Siliciumtetrachlorid mit Cyclohexan und Benzol bei der stillen Entladung. *Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N.S.]* **100**, 263 (1955).
3. — Synthese siliciumorganischer Verbindungen durch elektrische Glimmentladungen. *J. prakt. Chem.* [4] **23**, 288 (1964).
4. —, u. *E. W. Kucharskaja*: Kondensation von SiCl_4 in stillen Entladungen. *J. angew. Chem. [UdSSR]* **36**, 2309 (1963).
- 4a. *Andrianow, K.*: Darstellung von Siliciumtetrachlorid und seine Verwendung als Ausgangspunkt für Kieselsäureester. *C.R. [Doklady] Acad. Sci. URSS* **28**, 66 (1940).
5. *Antipin, P. F.*, u. *W. W. Ssergejew*: Subchloride des Siliciums. *J. angew. Chem. [Moskau-Leningrad]* **27**, 784 (1954).
6. *Barry, A. J.*, *J. W. Gilkey*, and *L. D. Pree*: Silicon halides. *Dow Chemical Co. A.P.* 2474087 (1949).
7. — — Dow Corning Co., F.P. 966214 (1950).
8. *Bassler, J. M.*, *P. L. Timms*, and *J. L. Margrave*: Silicon-Fluorine Chemistry. III. Infrared Studies of SiF_2 and its Reactions in Low-Temperature Matrices. *Inorg. Chem.* **5**, 729 (1966).
9. *Besson, A.*: Sur les combinaisons du gaz hydrogène phosphoré et du gaz ammoniac avec le chlorure de bore et le sesquichlorure de silicium. *Compt. rend.* **110**, 516 (1890).
10. —, et *L. Fournier*: Obtention de nouveaux chlorures de silicium de la série silicométhanique. *Compt. rend.* **148**, 839 (1909).
11. — — Sur les chlorures de silicium. *Compt. rend.* **149**, 34 (1909).
12. — — Sur les composés bromés et hydrobromés du silicium. *Comp. rend.* **151**, 1055 (1910).
13. *Billy, M.*: Action de l'ammoniac sur l'hexachlorodisilane. *Compt. rend.* **250**, 4163 (1960).
14. — Sur la réaction d'ammoniolyse des chlorures de silicium $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$. *Compt. rend.* **251**, 1639 (1960).
15. *Bloching, H.*: Darstellung und Eigenschaften des Siliciumdichlorids $(\text{SiCl}_2)_x$. Dissertation, Freie Univ. Berlin 1961.
16. *Bonitz, E.*: Lepidoide. 6. Mitt. Ein neuer Weg zur Herstellung von aktivem Silicium oder Siliciummonochlorid. *Chem. Ber.* **94**, 220 (1961).

17. — Verfahren zur Herstellung von pyrophorem Silicium und Polysiliciumhalogeniden. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik A.-G., DBP 1132901 (1962).
- 17a. — Reaktionen des elementaren Siliciums. *Angew. Chem.* 78, 475 (1966).
18. *Brown, J. F. jr.*: Herstellung von Organohalogensilanen. General Electric Co., DAS 1048920 (1959).
19. *Buschfeld, A.*: Zur Kenntnis der Sulfohalogenide des Siliciums. Dissertation, T.H. Aachen 1962.
20. *Bygdén, A.*: Über neue Silicium-Kohlenwasserstoff-Verbindungen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 45, 707 (1912).
21. *Clasen, H.*: Herstellung von Si_2Cl_6 . Siemens u. Halske A.-G., A.P. 2900225 (1959).
22. *Cooper, G. D.*: and *A. R. Gilbert*: Cleavage and Disproportionation of Polychlorodisilanes, Trichloromethylchlorosilanes and Hexachlorodisiloxane by Amines and Ammonium Salts. *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5042 (1960).
23. *Combes, C.*: Sur la préparation du silicichloroforme, du silicibromoforme et sur quelques dérivés du triphényl-silicoprotane. *Compt. rend.* 722, 531 (1896).
24. *Déville, H. St. C.*: Memoire sur le silicium. *Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 76 (1857).
25. *Ehlers, K. P.*: Zur Darstellung des Siliciumsubfluorids $(\text{SiF}_2)_n$. Dissertation, T.H. Aachen 1964.
26. *Enk, E.*, u. *J. Nickl*: Herstellung von reinem Si_2Cl_6 . Wacker-Chemie G.m.b.H., DAS 1082890 (1960); E.P. 923784 (1963).
27. — — Verfahren zur Herstellung von hochreinem Siliciumhexachlorid. Wacker-Chemie G.m.b.H., DAS 1142848 (1963).
28. *Fernelius, W. C.*, and *G. B. Bowman*: Ammonolysis in Liquid Ammonia. *Chem. Rev.* 26, 3 (1940).
29. *Finholt, A. E.*, *A. C. Bond*, and *H. I. Schlesinger*, Lithium Aluminium Hydride, Aluminium Hydride and Lithium Gallium Hydride, and Some of their Applications in Organic and Inorganic Chemistry. *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1199 (1947).
30. —, *A. C. Bond*, *K. E. Wilzbach*, and *H. I. Schlesinger*: The Preparation and Some Properties of Hydrides of Elements of the Fourth Group of the Periodic System and of their Organic Derivates. *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2692 (1947).
31. *Friedel, C.*, et *A. Ladenburg*: Sur la série éthylique du silicium. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 2, 60 (1869); *Bull. Soc. Chim.* 12, 92 (1870); 16, 244 (1871); *Compt. rend.* 73, 1011 (1871); *Ann. Chim. Phys.* 79, 390 (1880); *Liebigs Ann. Chem.* 203, 241 (1880); *Compt. rend.* 68, 920 (1869).
32. *Friederich, K.*: Zur Kenntnis der Siliciumsubjodide und ihrer Reaktionen mit Chlor, Brom und Jod. Dissertation, T.H. Aachen 1965.
33. *Gattermann, L.*, u. *E. Ellery*: Über Silicomesoxalsäure. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 32, 1114 (1899).
34. —, u. *K. Weinlig*: Zur Kenntnis der Siliciumverbindungen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27, 1943 (1894).
35. *Gilman, H.*, and *C. E. Dunn*: Preparation and Properties of Hexaaryldisilanes. *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5077 (1951).
36. —, and *T. C. Wu*: Analogs of Hexaphenylethane. I. Hexaaryldisilanes Containing Phenyl and p-Tolyl Groups. *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3762 (1953).

37. —, and K. Oita: Some 2-Biphenyl Substituted Organosilicon Compounds. *J. org. Chemistry* 20, 862 (1955).
38. —, and G. D. Lichtenwalter: Scission of the Silicon-Silicon Bond in Halogenated Polysilanes by Organometallic Reagents. *J. org. Chemistry* 24, 1588 (1959).
- 38a. —, W. H. Atwell, and F. K. Cartledge: Compounds of Silicon, Germanium, Tin, and Lead. *Advances Organometallic Chem.* 4, 1 (1966).
39. Gregor, Mc. R. R.: Silicones and their uses, S. 228. New York 1954.
40. Hengge, E., u. G. Scheffler: Polychlorsilane and Polymethoxysilane. *Naturwissenschaften* 50, 474 (1963).
41. — — Farbe und Fluoreszenz von ringförmigen Si-Verbindungen. 5. Mitt. Zur Kenntnis schichtförmiger Si-Verbindungen des Typs $(SiX)_n$. *Mh. Chem.* 95, 1450 (1964).
42. Herrmann, W.: Die Darstellung hochpolymerer Bromsilane durch Einwirkung von Magnesium auf Siliciumtetrabromid. Dissertation, Univ. Rostock 1960; *Wiss. Z. Univ. Rostock, math.-naturwiss. R.* 9, 401 (1959/60).
43. Hertwig, K. A., u. E. Wiberg: Über Siliciumsubchloride. 1. Mitt. Darstellung und Eigenschaften von Siliciumsubchloriden. *Z. Naturforsch.* 6b, 336 (1951).
44. — Über Siliciumsubchloride. 2. Mitt. Umsetzung von Siliciumsubchloriden mit Methylchlorid. *Z. Naturforsch.* 6b, 337 (1951).
45. — Herstellung von Siliciumsubverbindungen. DAS 1040518 (1958); DAS 1040519 (1958).
46. Kaczmarczyk, A.: Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), L. C. Card No. Mic. 60-4689, 80 pp. Dissertation Abstr. 22, 424 (1961).
47. —, and G. Urry: Preparation and some Properties of Trichlorocyanosilane. *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4112 (1959).
48. — — A new synthesis for Hexasilicon tetradecachloride, Si_6Cl_{14} . *J. Amer. chem. Soc.* 82, 751 (1960).
49. —, M. Millard, and G. Urry: Pentasilicon dodecachloride, Si_5Cl_{12} . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17, 186 (1961).
50. —, and G. Urry: Complexes of Disilicon hexachloride with Trimethylamin. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 415 (1964).
51. —, M. Millard, J. W. Nuss, and G. Urry: The Preparation and some Properties of a new Pentasilicon dodecachloride, Si_5Cl_{12} . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 421 (1964).
52. —, J. W. Nuss, and G. Urry: The Preparation and some Properties of Hexasilicon tetradecachloride, Si_6Cl_{14} . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 427 (1964).
- 52a. — Probleme der Siliciumchemie — Zweidimensionale Kristallstrukturen. *Z. Naturforsch.* 7b, 174 (1952).
53. —, u. L. Haase: Darstellung einer neuartigen, besonders reaktionsfähigen Form des Siliciums. *Z. Naturforsch.* 8b, 45 (1953).
54. — — Ein Versuch, das $CaSi_2$ -Gitter zu freien zweidimensionalen Siliciumnetzen abzubauen. *Chem. Ber.* 86, 1226 (1953).
55. —, u. H. Kautsky jr.: Anwendung der Svedbergschen Kolloidzerstäubungsmethode zur chemischen Synthese. *Z. Naturforsch.* 9b, 235 (1954). H. Kautsky jr.: Dissertation, Marburg 1955.
56. — — Die Anwendung von Hochspannungskurzschlußfunken zur chemischen Synthese. *Chem. Ber.* 89, 571 (1954).

57. *Kipping, F. S., and R. A. Thompson*: The Action of Disilicon Hexachloride on Ether. J. chem. Soc. [London] 1928, 1989.
58. *Köster, A.*: Über eine neue präparative Methode zur Darstellung flüchtiger Chloride. Angew. Chem. 69, 563 (1957).
59. *Kohlschütter, H. W., u. H. Mattner*: Zersetzung von Hexachlordisilan an Kupfer und in Glasgefäßen. Z. anorg. allg. Chem. 282, 169 (1955).
60. *Kreuder, H. J.*: Zur Kenntnis der Siliciumsubfluoride. Dissertation, T.H. Aachen 1961.
61. *Lieser, K. H., H. Elias u. H. W. Kohlschütter*: Darstellung von wasserfreien, flüchtigen Metallhalogeniden in geschlossener Apparatur. II. Darstellung von Halogeniden des Bors und Siliciums. Z. anorg. allg. Chem. 313, 199 (1961).
62. *Lugauer, J.*: Über die Thioalkoholyse der Siliciumsubhalogenide (SiBr_2)_x und Si_2Br_6 . Dissertation, T.H. Aachen 1960. Diplomarbeit, Univ. München 1958 (unveröffentlicht).
63. *Margrave, J. L.*: Recent progress in fluorine chemistry. NASA Accession No. N65-14640, Rept. No. AD 451711. Avail. CFSTI, 8 pp. (1964).
64. *Martin, G.*: Researches on Silicon Compounds. Part VI. Preparation of Silicon Tetrachloride, Disilicon Hexachloride, and the Higher Chlorides of Silicon by the Action of Chlorine on 50 per cent. Ferrosilicon, Together with a Discussion on Their Mode of Formation. J. chem. Soc. [London] 105, 2836 (1914).
65. — Researches on Silicon Compounds. Part VII. The Action of Ethyl Alcohol on Disilicon Hexachloride. J. chem. Soc. [London] 105, 2860 (1914).
66. — Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Siliciumhexachlorid. Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2442 (1913).
67. — Wasserstoff entwickelnde organische Siliciumverbindungen aus Siliciumhexachlorid und Methylmagnesiumbromid und -jodid. Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 3289 (1913).
68. *Moissan, H., et Holt*: Préparation et propriétés d'un siliciure de vanadium. Comp. rend. 135, 78 (1902).
69. *Mironow, W. F.*: Eine neue Methode zur Synthese von Organosiliciumverbindungen durch Hochtemperaturkondensation von Olefinen und Chlorolefinen mit Siliciumhydriden. Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 2167 (1960).
70. *Neumaier, A.*: Über die asymmetrische Spaltung von Disilanen und Trisilanen und zur Kenntnis eines kristallinen Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$. Dissertation, Univ. München 1960.
71. *Nuss, J. W., and G. Urry*: On the Structures of Pentasilicon dodecachloride, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, and Hexasilicon Tetradecachloride, $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$. J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 435 (1964).
72. *Okawara, R., T. Tanaka, and K. Maruo*: A Note on Some Alkoxydisilanes. Bull. chem. Soc. Japan 28, 189 (1955).
73. — — Hexamethoxy Disilane. Bull. Chem. Soc. Japan 27, 119 (1954).
74. *Pearson, R.*: Zur Kenntnis der Subfluoride des Siliciums. Dissertation, Univ. München 1955.
75. *Pease, D. C.*: Difluorosilylene and its polymers. E. I. du Pont de Nemours & Co. A.P. 2840588 (1958).
76. — Dihalogenodifluorosilanes. E.I. du Pont de Nemours & Co. A.P. 3026173 (1962).
77. *Petereit, A.*: Reaktionen zur Darstellung von Siliciumsubjodiden. Dissertation, T.H. Aachen 1964.

78. *Pflugmacher, A.*, u. *I. Rohrmann*: Notiz zur Darstellung des Siliciummonobromids. *Z. anorg. allg. Chem.* **290**, 101 (1957).
79. *Quig, J. B.*, and *J. A. Wilkinson*: Preparation of Disilicon Hexachloride. *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 902 (1926).
80. *Rochow, E. G.*, and *R. Didtschenko*: Lower Chlorides of Silicon. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5545 (1952).
81. *Rosenberger, G.*: Herstellung von Siliciumhexachlorid. Siemens & Halske A.G. DAS 1014971 (1957).
82. *Ruff, O.*: Die Chemie des Fluors, S. 119. Berlin: Verlag Julius Springer 1920.
83. *Schäfer, H.*: Bemerkungen zur Entstehung höhermolekularer Siliciumchloride im Abschreckrohr. *Z. anorg. allg. Chem.* **274**, 265 (1953).
- 83a. —, u. *J. Nickl*: Über das Reaktionsgleichgewicht $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{SiCl}_2$ und die thermochemischen Eigenschaften des gasförmigen Silicium(II)-chlorids. *Z. anorg. allg. Chem.* **274**, 250 (1953).
- 83b. — Chemische Transportreaktionen. Weinheim 1962.
84. *Schenk, P. W.*, u. *H. Bloching*: Darstellung und Eigenschaften des Siliciumdichlorids $(\text{SiCl}_2)_x$. *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 57 (1964).
85. *Schmeißer, M.*: Neue Reaktionen auf dem Gebiet der anorganischen Säurehalogenide. GDCh-Vortrag. *Angew. Chem.* **66**, 182 (1954).
86. — Niedere Siliciumfluoride und -bromide sowie deren Derivate. *Angew. Chem.* **66**, 713 (1954). Silicium, Schwefel, Phosphate. Colloq. Sek. Anorg. Chem. Intern. Union Reine und Angew. Chem. Münster 1954, 28 (Pub. 1955).
87. —, u. *H. Schröter*: Über die Einwirkung von Halogen und Halogenwasserstoff auf die Siliciumsubbromide Si_2Br_6 und $(\text{SiBr}_2)_n$. Diplomarbeit, Univ. München 1956 (unveröffentlicht).
88. —, u. *H. J. Kreuder*: Über die Umsetzung von Siliciumhalogeniden mit Wasserstoff in der Glimentladung. Diplomarbeit, Univ. München 1959 (unveröffentlicht).
89. —, u. *A. Petereit*: Darstellung von Siliciumchloriden der Reihe $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ insbesondere des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und des $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ durch Disproportionierung des Si_2Cl_6 mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Diplomarbeit, T.H. Aachen 1961 (unveröffentlicht).
90. —, u. *P. Voss*: Zur Kenntnis der Siliciumsubhalogenide. Diplomarbeit, T.H. Aachen 1961 (unveröffentlicht).
91. —, u. *K. Friederich*: Versuche zur Darstellung von Siliciumsubjodiden insbesondere von $(\text{SiJ}_2)_n$. Diplomarbeit, T.H. Aachen 1963 (unveröffentlicht).
92. —, u. *M. Schwarzmann*: Das Silicium-dibromid $(\text{SiBr}_2)_n$ und seine Derivate. *Z. Naturforsch.* **11b**, 278 (1956).
93. —, u. *K.-P. Ehlers*: Siliciumdifluorid $(\text{SiF}_2)_x$. *Angew. Chem.* **76**, 781 (1964).
94. —, u. *K. Friederich*: Siliciumdijodid $(\text{SiJ}_2)_x$. *Angew. Chem.* **76**, 782 (1964).
95. —, u. *P. Voss*: Über das Siliciumdichlorid $(\text{SiCl}_2)_x$. *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 50 (1964).
96. —, u. *B. Busse*: Über die Reaktionen des $(\text{SiJ}_2)_x$ mit Wasser und Carbonäuren. Diplomarbeit, T.H. Aachen 1965 (unveröffentlicht).
97. *Schröter, H.*: Zur Kenntnis der Silicium- und Kohlenstoffsubhalogenide, besonders des $(\text{SiBr}_2)_x$ und des CCl_2 . Dissertation, T.H. Aachen 1960.
98. *Schumb, W. C.*, and *E. L. Gamble*: Hexafluorodisilane. *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 3191 (1931).
99. — Fluorochlorides of Silicon. *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3943 (1932).

100. — Hexafluorodisilane. J. Amer. chem. Soc. *54*, 583 (1932).
101. —, and C. H. Klein: The Oxybromides of Silicon. J. Amer. chem. Soc. *59*, 261 (1937).
102. —, and H. H. Anderson: Fluorochlorobromides of Silicon. J. Amer. chem. Soc. *59*, 651 (1937).
103. —, J. Ackermann jr., and C. M. Saffer jr.: Studies in Organosilicon Synthesis. I. The Wurtz Reaction with Silicon Chlorides. J. Amer. chem. Soc. *60*, 2486 (1938).
104. —, and C. M. Saffer jr.: Studies in Organo-Silicon Synthesis. II. Reactions of Aryl Grignard Reagents with Silicon Halides. J. Amer. chem. Soc. *61*, 363 (1939).
105. —, and E. L. Gamble: Inorganic Syntheses, p. 42. H. S. Booth, Editor-in-Chief. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1939.
106. —, and C. M. Saffer jr.: Studies in Organo-Silicon Synthesis. III. Two-Stage Wurtz Reactions with Silicon Halides. J. Amer. chem. Soc. *63*, 93 (1941).
107. — The Halides and Oxyhalides of Silicon. Chem. Reviews *31*, 587 (1942).
108. —, and R. A. Lefever: The partial hydrolysis of hexachlorodisilane. J. Amer. chem. Soc. *75*, 1513 (1953).
109. Schwarz, R., u. W. Sexauer: Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit Siliciumbrücke. Ber. dtsh. chem. Ges. *59*, 333 (1926).
110. —, u. U. Gregor: Über ein Siliciumchlorid der Formel SiCl . Z. anorg. allg. Chem. *241*, 395 (1939).
111. —, u. H. Meckbach: Über ein Siliciumchlorid der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$. Z. anorg. allg. Chem. *232*, 241 (1937).
112. —, u. G. Pietsch: Versuche zur Darstellung des Siliciumdichlorides. Z. anorg. allg. Chem. *232*, 249 (1937).
113. —, u. R. Thiel: Einige neue Halogenide des Siliciums. II. Z. anorg. allg. Chem. *235*, 247 (1938).
114. — Neuartige Verbindungen des Siliciums. Angew. Chem. *51*, 328 (1938).
115. — Kohlenstoff und Silicium. Eine vergleichende Betrachtung. Schr. Königsberger Gelehrten Ges., naturwiss. Kl. *18*, 61 (1942).
116. —, u. A. Pflugmacher: Einige neue Halogenide des Siliciums. 5. Mitt. Über die Siliciumjodide. Ber. dtsh. chem. Ges. *75*, 1062 (1942).
117. —, u. C. Danders: Einige neue Halogenide des Siliciums. 6. Mitt. Formel und Konstitution eines Silicosebacinsäurederivates. Z. anorg. allg. Chem. *253*, 273 (1947).
118. — — Einige neue Halogenide des Siliciums. 7. Mitt. Chem. Ber. *80*, 444 (1947).
119. — Neues aus der Chemie langkettiger Siliciumverbindungen. Angew. Chem. A *59*, 20 (1947).
120. —, u. A. Köster: Einige neue Halogenide des Siliciums. 8. Mitt. Über ringförmig gebaute Siliciumchloride. Z. anorg. allg. Chem. *270*, 2 (1952).
121. — — Über ringförmig gebaute Siliciumchloride. Z. Naturforsch. *7b*, 57 (1952).
122. — Die Chemie des Siliciums. Angew. Chem. *67*, 117 (1955).
123. Schwarzmann, M.: Über das Silicium(II)-bromid $(\text{SiBr}_2)_x$ und seine Derivate. Dissertation, Univ. München 1956.
124. Seibt, H.: Zur Kenntnis des $(\text{SiBr}_2)_n$. (Reaktionen mit Schwefel, Aminen, Äthylenoxyd.) Dissertation, T.H. Aachen 1959.
125. Stähler, A., u. F. Bachra: Zur Kenntnis des Titans. Chem. Ber. *44*, 2906 (1911).

126. *Shiihara, I., and J. Iyoda*: Preparation of Chloropolysilane from the Copper catalyzed Reaction of Silicon Metal and Hydrogen Chloride. *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 636 (1959).
127. *Stedman, D. F.*: Chloropolysilanes. Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research. A.P. 2621111 (1952).
128. *Stock, A., A. Brandt u. H. Fischer*: Der Zinklichtbogen als Reduktionsmittel. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 643 (1925).
129. *Svedberg, T.*: Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. 3. Aufl. Dresden u. Leipzig: Verlag Th. Steinkopff 1922.
130. *Tachiki, K., M. Sada, and Y. Yamashita*: Siliciumhexachlorid. *Japan. Ausl.* 13353/63, 1963.
131. — Hochaktives Silicium-Pulver. *Japan. Ausl.* 24163/65 (1965).
- 131a. *Thompson, J. C., J. L. Margrave, and P. L. Timms*: Reaction of Silicon Difluoride with Ethylene and with Fluorinated Ethylene Derivatives. *Chem. Commun.* **16**, 566 (1966).
- 131b. — Chemistry of Silicon Difluoride. *Science*, **155**, 669 (1967).
132. *Timms, P. L., R. A. Kent, T. C. Ehlert, and J. L. Margrave*: Silicon-Fluorine Chemistry. I. Silicon Difluoride and the Perfluorosilanes. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2824 (1965).
133. —, *T. C. Ehlert, J. L. Margrave, F. E. Brinckman, T. C. Farrar, and T. D. Coyle*: Silicon-Fluorine Chemistry. II. Silicon-Boron Fluorides. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3819 (1965).
134. —, *R. A. Kent, T. C. Ehlert, and J. L. Margrave*, Some Properties of Silicon Difluoride. *Nature* [4993] **207**, 187 (1965).
135. —, *D. D. Stumpf, R. A. Kent, and J. L. Margrave*: Silicon-Fluorine Chemistry. IV. The Reaction of Silicon Difluoride with Aromatic Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 940 (1966). *SiF₂. Expanding Silicone-Fluorine Chemistry. Chem. Engng. News* **43**, 40 (1965).
136. *Toral, T.*: Darstellung von Hexachlordisilan. *An. Soc. españ. Fisica Quim.* **23**, 225 (1935).
137. *Troost, L., et P. Hautefeuille*: Sur les sous-chlorures et les oxychlorures de silicium. *Compt. rend.* **73**, 563 (1871).
138. — Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore. *Bl. Soc. Chim.* (2) **16**, 240 (1871); *Compt. rend.* **73**, 443 (1871); *Ann. Chim. Phys.* (5) **7**, 459 (1876).
139. — Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température très-supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète. *Compt. rend.* **84**, 946 (1877).
140. *Urry, G.*: Recent Developments in the Chemistry of Perchloropolysilanes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 409 (1964).
141. *Vielberg, F.*: Über die Additionsverbindungen von Siliciumhalogeniden mit tertiären organischen Basen. Dissertation, T.H. Aachen 1956.
142. *Voss, P.*: Darstellung und Reaktionen von Siliciumsubhalogeniden. Dissertation, T.H. Aachen 1962.
143. *Wagner, G. H.*: Hydrogenation of Silicon Compounds. Union Carbide & Carbon Corp. A.P. 2606811 (1952).
144. —, and *W. G. Whitehead*: Resolving Chlorosilane Mixtures. Union Carbide & Carbon Corp. A.P. 2752379 (1956).
145. *Walton, W. L.*: Chloropolysilanes. General Electric Co. A.P. 2602728 (1952).
146. *Wannagat, U.*: Einige neuere Ergebnisse und Probleme aus der Chemie der siliciumorganischen Verbindungen. *Angew. Chem.* **69**, 516 (1957).

147. *Wiberg, E., u. A. Neumaier*: Spaltungsreaktionen an den Chlorsilanen Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$. *Angew. Chem.* 74, 514 (1962).
148. —, *O. Stecher u. A. Neumaier*: Über eine neue Methode zur Darstellung von Hexaalkoxydisilanen. *Inorg. nucl. Chem. Letters* 1, 31 (1965).
149. — — — Zur Kenntnis eines Hexa-dimethyl-amino-disilans. *Inorg. nucl. Chem. Letters* 1, 33 (1965).
150. *Wilkins, C. J.*: The Reactions of Hexachlorodisilane with Ammonium Halides and Trimethylamine Hydrohalides. *J. chem. Soc. [London]* 1953, 3409.
151. *Wolf, E., u. M. Schönherr*: Zur Darstellung von Di- und Trijodsilan. *Z. Chem.* 2, 154 (1962).
152. —, u. *C. Herbst*: Zur Thermochemie der Halogensilane. III. Experimentelle Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes $\text{SiBr}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{f}) = 2 \text{SiBr}_2(\text{g})$. *Z. anorg. allg. Chem.* 347, 113 (1966).
153. —, u. *R. Teichmann*: Zur Thermochemie der Halogensilane. IV. Experimentelle Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{f}) = 2 \text{SiCl}_2(\text{g})$. nach der Strömungsmethode. *Z. anorg. allg. Chem.* 347, 145 (1966).