

Thermisches Verhalten und RAMAN-Spektrum von Trichlormethoxysilan

Von J. GOUBEAU und H. BEHR¹⁾

(Mit 2 Abbildungen)

Professor Arthur Simon zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Bei Versuchen der thermischen Zersetzung von Trichlormethoxysilan konnte bis zu Temperaturen von 700° keine Abspaltung von Äther oder Methylchlorid erreicht werden. Lediglich eine Dismutation in SiCl_4 und $\text{SiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$ trat in geringem Ausmaße ein. Aus den RAMAN-Spektren der Verbindungen $\text{SiCl}_n(\text{OCH}_3)_{4-n}$, für die eine Zuordnung zu den Grundsicherungen vorgenommen wurde, konnte auf erhöhte Bindekräfte k_{SiO} und k_{OC} geschlossen werden, die vielleicht für die hohe thermische Stabilität der Verbindung verantwortlich sind.

Auf der Suche nach Siliciumverbindungen, die sich zum synthetischen Aufbau von höheren Verbindungen, besonders zur Darstellung von Hexachlordisiloxan und seinen höheren Homologen eignen, überprüften wir neben einigen Umsetzungen vor allem das thermische Verhalten von $\text{SiCl}_3\text{OCH}_3$. Wir gingen dabei von der Erwartung aus, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen eine Abspaltung von Äther oder Methylchlorid gelingen würde, da ähnliche Reaktionen bei Alkylmethoxysilanen bereits bekannt sind²⁾.

Versuche der thermischen Zersetzung, die wir innerhalb eines sehr weiten Temperaturbereiches (190–700° C), bei verschiedenen Drucken (50–760 mm Hg) und mit verschiedenen Verweilzeiten im erhitzen Reaktionsraum (5–360 sec) durchführten, lieferten das überraschende Ergebnis, daß unter diesen Bedingungen eine nachweisbare Abspaltung weder von Dimethyläther noch von Methylchlorid erfolgt. Die einzige Umsetzung, die wir beobachten konnten, war eine geringfügige Dismutation nach:



¹⁾ Diplomarbeit, H. BEHR, Technische Hochschule Stuttgart 1952.

²⁾ B. O. PRAY u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **70**, 433 (1948).

die ab 400° einsetzte und bei 700° unter den gewählten Bedingungen ein Ausmaß von maximal 5% erreichte. Versuche im Bombenrohr bei Drucken bis ungefähr 35 Atm zeigten in 24 Std. bei 250° gleichfalls nur einen Umsatz von maximal 13% nach obiger Gleichung, ohne andere nachweisbare Produkte.

Das Ergebnis wird dagegen sehr unübersichtlich abgewandelt in Gegenwart von Luft bzw. Sauerstoff. Dabei wurde über 500° gleichfalls die Bildung von Siliciumtetrachlorid beobachtet, daneben aber Chlorwasserstoff und in der Erhitzungszone die Abscheidung von schwarzen, kohlenstoffhaltigen Belägen. Da von verschiedenen Siliciumverbindungen photochemische Oxydationen bekannt sind (SiCl_4 , SiCl_3H)³⁾, nehmen wir hier eine ähnliche Reaktion an, die allerdings zu einer weitgehenden Zersetzung der Reaktionsprodukte führt.

Da bei alkylsubstituierten Methoxysilanen mittels Schwefelsäure eine Dimerisierung zum entsprechenden Disiloxan erreicht wurde²⁾, untersuchten wir auch die Reaktion in Gegenwart von Schwefelsäure. Da sofort Abscheidung eines weißen, gallertartigen Niederschlages unter Chlorwasserstoffentwicklung einsetzte, und da in Ligroinlösung dieselben Erscheinungen auftraten, wurde diese Umsetzung nicht weiter verfolgt.

Um den Grund für die auffallende thermische Stabilität des Trichlormethoxysilans zu untersuchen, wurden das RAMAN-Spektrum von $\text{SiCl}_3\text{OCH}_3$ aufgenommen und zu Vergleichszwecken die Spektren von $\text{SiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{SiCl}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Obwohl während der Fertigstellung dieser Arbeit die Spektren dieser Verbindungen⁴⁾ sowie der entsprechenden Äthylverbindungen⁵⁾ von H. MURATA in kurzen Notizen veröffentlicht wurden, so möchten wir doch unsere Ergebnisse und vor allem unsere Ausdeutung der Spektren veröffentlichen, da wir in einigen Punkten abweichen.

Die Zuordnung der Frequenzen wird am zweckmäßigsten an die der Spektren von $\text{Cl}_3\text{SiCl} \rightarrow \text{Cl}_3\text{SiCH}_3$ ⁶⁾ $\rightarrow \text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ⁷⁾ $\rightarrow \text{Cl}_3\text{SiOCH}_3$ angeschlossen. Diese sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Beim Übergang von SiCl_4 mit der Symmetrie T_d (mit vier ramanaktiven Schwingungen) zum Trichlormethylsilan mit der Symmetrie C_{3v} spalten die beiden dreifach entarteten Schwingungen auf (6 Gerüstschwingungen). Im $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ erniedrigt sich die Symmetrie auf C_s . Damit spalten auch die drei zweifach entarteten Schwingungen der Gruppe Cl_3SiC

³⁾ H. J. EMELÉUS u. A. J. E. WELCH, J. chem. Soc. [London] 1939, 1928.

⁴⁾ H. MURATA, J. chem. Physics 20, 347 (1952).

⁵⁾ H. MURATA, J. chem. Physics 20, 1184 (1952).

⁶⁾ J. GOUBEAU, H. SIEBERT u. M. WINTERWERB, Z. anorg. Chem. 259, 240 (1949).

⁷⁾ J. GOUBEAU u. H. SIEBERT, Z. anorg. Chem. 261, 63 (1950).

Tabelle 1
Vergleich der RAMAN-Spektren einiger Trichlorsilane

Cl_3SiCl	Cl_3SiCH_3	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{SiOCH}_3$	
150 (4)	162 (12)	125 (3)	?	} A''
		154 (3)	152 (2)	
		?	181 (4)	A ₁
221 (4)	228 (12)	223 (5)	231 (5)	A ₁
		?	295 (2b)	A''
	351 (2)	325 (6)	326 (2b)	A ₁
			423 (1)	
425 (5)	450 (10)	450 (15)	455 (10)	A'
	569 (4b)	563 (2)	550 (0)	A''
607 (2b)		588 (2)	607 (3b)	A ₁
	758 (5)	717 (3b)	767 (0)	
			813 (3)	A ₁
			874 (0)	
		976 (2)	982 (0)	
		1014 (3)	1114 (1)	A ₁
	1271 (2)	1247 (2)	1202 (0)	
	1323 (1)			
	1404 (4)	1393 (2)		
	1461 (2)	1464 (4)	1462 (2b)	
	2913 (10)	2896 (10)	2854 (3)	
		2937 (8)	2951 (3)	
	2980 (12)	2976 (6)	3002 (2)	

auf. Da noch 3 Schwingungen der Gruppierung C—C hinzukommen, ergeben sich 12 Gerüstschwingungen, von denen 11 zu erwarten sind, da die Rotationsschwingungen meistens nicht beobachtbar sind. Nach dem GRIMMSchen Hydridverschiebungssatz verhalten sich —CH₂— und —O— ähnlich, auch in den Molekülspektren. Deshalb ist für das Cl₃Si—O—CH₃ weitgehende Ähnlichkeit mit Cl₃Si—CH₂—CH₃, vor allem in den Schwingungsfrequenzen der SiCl₃-Gruppe, zu erwarten. Wie die Gegenüberstellung in Tabelle 1 zeigt, betragen bis zu Frequenzen bei 600 cm⁻¹ die Abweichungen tatsächlich im Mittel nur ± 10 cm⁻¹. Lediglich die unterste Linie wurde nur einfach vermessen. Da hier größere Abweichungen zwischen unseren Ergebnissen 152(2) und denen von H. MURATA 135(4s)⁴ vorliegen, ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß es sich um eine Doppellinie handelt. Umgekehrt wurde im Trichlormethoxysilan die Linie 295(3) sehr deutlich vermessen, die wir früher bei der Diskussion des Trichloräthylsilans vermißten⁷).

Größere Unterschiede gegenüber dem Trichloräthylsilan weisen die beiden höchsten Gerüstfrequenzen 813 und 1114 cm⁻¹ auf, die in

der Methoxyverbindung ungefähr 100 cm^{-1} höher liegen. Damit sind 10 von den 11 zu erwartenden Gerüstschwingungen beobachtet. Die spezielle Zuordnung ergibt sich in Anlehnung an das Trichloräthylsilan, auf die hier verwiesen werden kann. Die damals offengebliebene Zuordnung der Knickschwingung Si—C—C läßt sich auch mittels des neu vorliegenden Materials nicht sicher klären. Nimmt man an, daß die niedrigste Linie eine Doppellinie ist, deren Aufspaltung nicht beobachtet werden konnte, so liegt ein vollständiges Gerüstschwingungsspektrum vor. Die im niedrigen Frequenzgebiet verbleibenden Linien 423(1), 767(0) und 982(0) lassen sich mit etwas Zwang als Kombinationstöne $152\text{ (bzw. }135) + 295 = 447\text{ (bzw. }430)$, $226 + 455 = 781$ und $175 + 813 = 988\text{ cm}^{-1}$ deuten. Die noch verbleibenden Linien 874(0), 1202(0), 1462(2), 2823(4), 2951(3), und 3002(2) betrachten wir als innere Schwingungen der CH_3 -Gruppe. Die von H. MURATA⁴⁾ noch angegebenen Linien 1270(1) und 1362(2) konnten wir nicht beobachten, obwohl im Gesamten unser Spektrum stärker ist als das Seinige. Wir vermuten, daß es sich um einen Zuordnungsfehler handelt, indem er die von i angeregten Linien in seinem ungefilterten Spektrum e zugeordnet hat oder antistische von e angeregte Linien zu k.

Aus dem Spektrum darf abgeleitet werden, daß die Kraft- und Wechselwirkungskonstanten der Si—Cl-Bindungen in beiden Verbindungen sehr ähnlich sein müssen. Dagegen kann aus der Erhöhung der beiden hohen Gerüstschwingungen, in denen hauptsächlich die Si—C (bzw. Si—O) und die C—C (bzw. C—O)-Bindungen beansprucht werden, gefolgert werden, daß die Kraftkonstanten k_{SiO} und k_{OC} rund 25% höher liegen als k_{SiC} ($= 2,7 \cdot 10^5\text{ dyn/cm}^2$) und $k_{\text{C—C}}$. In dieser Beziehung verhält sich das Silicium genau so wie das Bor, bei dem wir auch feststellen konnten, daß $k_{\text{BC}} = 3,7$ wesentlich niedriger liegt als $k_{\text{BO}} = 5,3 \cdot 10^5\text{ dyn/cm}^2$). Merkwürdig ist dabei die gleichzeitige Verstärkung beider Bindungen, also kein alternierender Effekt, und die völlige Gleichheit von k_{SiCl} . Wieweit diese erhöhten Bindekräfte für die auffallende thermische Stabilität der Verbindung verantwortlich sind, kann erst durch den Vergleich mit weiteren Verbindungen geklärt werden.

Zur Ergänzung haben wir noch die Spektren der übrigen Zwischenglieder der Reihe $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ spektroskopiert. Die Zuordnung läßt sich am einfachsten graphisch darstellen (Abb. 1). Durch die Winkelung der OCH_3 -Gruppe kann die Symmetrie bei den übrigen

⁴⁾ Vgl. u. a. J. GOUBEAU u. H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. 268, 1 (1952) und J. GOUBEAU u. H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

Gliedern der Reihe höchstens C_{2v} bzw. C_{3v} , V_h erreichen. Es sind beim jeweiligen Ersatz von einem Chlor durch ein OCH_3 drei weitere Schwingungen — eine CO-Valenz-, eine CO-Deformations- und eine CO-Rotationsschwingung — zu erwarten. Die OC-Valenzschwingung bei ungefähr 1100 cm^{-1} zeigt jedoch erst beim Tetramethylsilicat eine Aufspaltung. Dies läßt sich durch die geringe Kopplung der OC-Schwingung mit den SiO-Schwingungen erklären. Dagegen kann sehr schön beobachtet werden, wie die Pulsations- und die Valenz- sowie Deformationschwin-

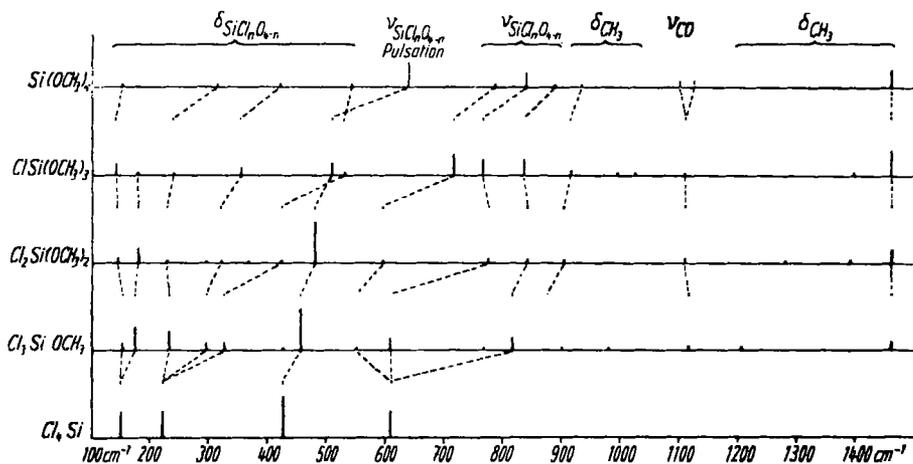


Abb. 1. Übergang in den Spektren $SiCl_n(OCH_3)_{4-n}$

gungen der $SiCl_{4-n}O_n$ -Gruppen mit steigender Zahl der Sauerstoffatome nach höheren Werten sich verschieben, ohne daß ihre Zahl sich wesentlich ändert. Auch in diesen Spektren haben wir die Linien von H. MURATA⁴⁾ bei 1270 und 1370 cm^{-1} aus demselben Grunde wie oben weggelassen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch die Spektren der übrigen Glieder der gemischten Chlormethoxysilane mit den Erwartungen übereinstimmen und eine näherungsweise Zuordnung der gefundenen Linien möglich ist.

Experimentelles

Darstellung der Chlormethoxysilane

Zu 1 Mol $SiCl_4$, gelöst in zwei Mol Diäthyläther, wurde im Laufe von 1–2 Stunden unter Rühren 1,1 Mol Methanol gegeben, 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsprodukt in einer Kolonne mit 13 theor. Böden abdestilliert. Die Fraktionen $78-80^\circ$ und $99-102^\circ$ wurden nochmals fraktioniert und ergaben Proben mit einer Ausbeute von 55–60% $SiCl_3OCH_3$ (Kp. 79°) und 10% $SiCl_2(OCH_3)_2$ (Kp. 100°), die innerhalb

von $0,2^\circ$ übergangen. Zur Darstellung von $\text{ClSi}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ wurde ganz analog verfahren, nur mit einem Verhältnis $\text{SiCl}_4:\text{CH}_3\text{OH} = 1:3$. Dabei ergaben sich 30% $\text{ClSi}(\text{OCH}_3)_3$ (Kp. 112°) und 40% $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (Kp. 120°). Die schlechten Ausbeuten im letzteren Fall sind auf die durch die Nähe der Kp. (112 und 120°) erschwerte Trennung zurückzuführen.

Von Trichlormethoxysilan wurde im Hinblick auf die geplanten Untersuchungen die Dichte zu $D_{20}^4 = 1,329_5$ und die Dampfdruckkurve (Abb. 2) ermittelt. Daraus errechnet sich für die Verdampfungswärme $L_d = 7,69$ kcal/Mol.

Bei den Untersuchungen über die thermische Stabilität des Trichlormethoxysilans wurde nach einigen, in anderer Weise ausgeführten Vorversuchen eine sorgfältig gereinigte Probe im Vakuum in das Kölbchen einer Glasapparatur eindestilliert. Von dort konnte es durch ein auf eine bestimmte Temperatur geheiztes, mit Scherben gefülltes Quarzrohr in ein zweites Kölbchen destilliert werden. Geschwindigkeit und Druck konnten durch die Temperatur der beiden Kölbchen geregelt werden. Ein Manometer gestattete Druckänderungen messend zu verfolgen und ein Kolben mit ungefähr 6 Liter Inhalt erlaubte bei der Zersetzung entstehende Gase zu sammeln. Ein Kühler schützte Gas auffangkolben, Manometer und Sperrhähne vor der Verunreinigung durch die destillierende Substanz.

Bei keinem Versuch ohne vorgegebenes Gas traten Abscheidungen im Reaktionsrohr oder gasförmige Produkte auf. Dagegen zeigten sich bei der Aufarbeitung des kondensierten Reaktionsproduktes durch Destillation in einer Vigreux-Kolonnen mit 13 theor. Böden mehr oder weniger ausgeprägte Vor- und Nachläufe. Durch wiederholtes Fraktionieren konnten neben eingesetztem $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_3$ nur SiCl_4 und $\text{SiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$ nachgewiesen werden, und zwar in äquimolaren Mengen. Um bei den einzelnen Versuchen rasch einen Überblick über den Reaktionsablauf zu erhalten, wurden von den vereinigten Fraktionen $57\text{--}78^\circ$ und $79\text{--}100^\circ$ jeweils die Chlorgehalte bestimmt und daraus die Gehalte an SiCl_4 bzw. $\text{SiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$ berechnet unter der Annahme, daß nur noch $\text{SiCl}_3\text{OCH}_3$ zugegen ist.

Die Analysen wurden nach schon früher benutzten Methoden ausgeführt⁹⁾. Soweit Si-Gehalte bestimmt wurden, erfolgte dies gravimetrisch.

Bei einem Versuch wurde nach dem Eindestillieren der Substanz ein Sauerstoffdruck von 18 Torr vorgegeben. Bei 500° stieg der Druck auf 105 Torr. Das entstandene Gas bestand zu 40% aus HCl und zu 46% aus CH_4 bzw. höheren Kohlenwasserstoffen. Gleichzeitig hatte sich im Quarzrohr ein dunkler, kohlenstoffhaltiger Belag gebildet. Damit war die in einigen Vorversuchen beobachtete Bildung von HCl auf die Gegenwart von Sauerstoff bzw. Luft zurückzuführen.

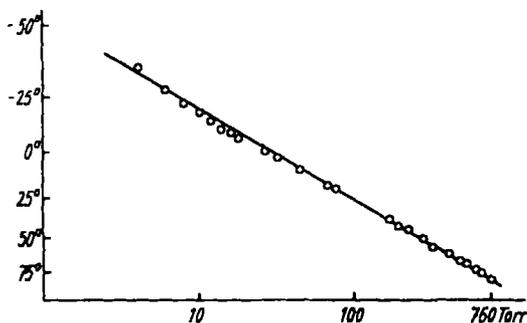


Abb. 2. Dampfdruckkurve des Trichlormethoxysilans

⁹⁾ J. GOUBEAU u. R. WARNCKE, Z. anorg. Chem. 250, 109 (1949).

Die Ergebnisse aller Versuche, auch der beiden Versuche in Bombenrohren, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die analytischen Unterlagen für die einzelnen Versuche können der Diplomarbeit¹⁾ entnommen werden.

Tabelle 2

Bedingungen und Ergebnisse der Versuche zur thermischen Zersetzung von Trichlormethoxysilan

Nr.	Ofentemp. °C	Verweilzeit	Substanzdruck	Dismutation %	Bemerkungen
1	190	4 sec	760 Torr	---	
2	305	9 „	760 „	---	
3	415	9 „	760 „	---	
4	540	8 „	760 „	---	
5	525	290 „	760 „	---	
6	520	210 „	760 „	---	
7	375	30 „	50 „	0,5	
8	485	360 „	60 „	1,9	
9	600	7 „	120 „	4	
10	700	5 „	110 „	5	
11	490	20 „	60 „	---	+18 mm O ₂
12	200	7 h	etwa 15 Atm	4,8	Bombenrohr
13	250	24 h	etwa 35 Atm	13	Bombenrohr

RAMAN-Spektren

Die RAMAN-Aufnahmen erfolgten in der üblichen Weise mit einer RAMAN-Lampe eigener Konstruktion und einem Spektrographen mit FÖRSTERLINGSchem Prismensatz der Firma C. ZeiB. Als Plattenmaterial wurden Silbereosinplatten der Firma Perutz verwendet. Die Belichtungszeiten der Aufnahmen, die ausschließlich mit e-Filtern erfolgten (4358 Å), schwankten zwischen 7 und 15 Stunden. Da die Substanzen infolge partieller Hydrolyse sehr stark zu TYNDALL-Streuung neigten, mußten sie im Feinvakuum in das vorher ausgeheizte RAMAN-Röhrchen destilliert werden. Die Ergebnisse mehrerer Aufnahmen wurden gemittelt.

Es wurden folgende Frequenzen vermessen:

Trichlormethoxysilan: (Kp. 79°, 0,2520; 0,3693 g Einwaage verbr. 22,8; 33,4 cm³ n/5 NaOH; 64,3; 64,4% Cl, theor. 64,3%).

152 (2), 175 (6), 231 (5), 295 (2b), 326 (2b), 423 (1), 455 (10), 550 (0), 607 (3b), 767 (0), 813 (3), 874 (0), 982 (0), 1114 (1), 1202 (0), 1462 (2b), 2854 (3), 2951 (3), 3002 (2).

Dichlordimethoxysilan: (Kp. 100°; 0,4116; 0,4295 g Einwaage verbr. 25,6; 26,6 cm³ n/5 NaOH; 44,1; 44,0% Cl, theor. 44,0%).

147 (2), 182 (4), 228 (1), 297 (0), 322 (1), 367 (0), 423 (1), 481 (10), 597 (1), 775 (5), 842 (1), 903 (0), 1108 (1), 1278 (0), 1381 (0), 1463 (3), 2854 (3), 2951 (3), 3002 (2).

Chlortrimethoxysilan: (Kp. 112°; 0,2254; 0,2730 g Einwaage verbr. 7,2; 8,7 cm³ n/5 NaOH; 22,6; 22,6% Cl, theor. 22,6%)

144 (3b), 180 (0), 241 (0), 354 (2b), 508 (3), 530 (1), 717 (5), 765 (4), 835 (4), 917 (1), 996 (0), 1023 (0), 1109 (1), 1396 (0), 1460 (6), 2850 (6), 2951 (6), 3002 (4).

o-Kieselsäuremethylester: (Kp. 120°; 0,8018; 1,0480 g Einwaage verbr. 0,25; 0,4 cm³ n/5 NaOH; 0,02; 0,02% Cl)

153 (0), 314 (1), 420 (1b), 542 (1), 640 (6), 787 (0), 840 (4b), 889 (0), 933 (0), 1100 (2b), 1127 (2b), 1462 (4), 2846 (10), 2945 (10), 2995 (6).

Die Arbeit wurde mit Hilfe von ERP-Mitteln durchgeführt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Geräte zur Bestimmung der RAMAN-Spektren.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1952.)