

## Zur relativen Stabilität der Siliciumbromidchloride

Studies on the Relative Stability of Siliconbromidechlorides

KARL HENSEN, DIETER FISCHBACH und KARL-HEINZ LEBERT

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. 29b, 705-707 [1974]; eingegangen am 18. Juli 1974)

Dismutation, Siliconbromidechlorides, Appearance potentials, Enthalpies of hydrolysis

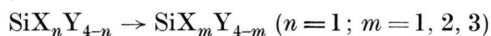
The relative stability of the siliconbromidechlorides is discussed on the time dependence of the dismutation reaction of  $\text{SiCl}_3\text{Br}$ , on the measured appearance potentials of  $\text{SiCl}_3$  from  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  and  $\text{SiCl}_4$  respectively and on the enthalpies of the hydrolysis reactions. The relative strengths of the Si-Br-bonds of the different compounds were estimated, using  $\text{SiCl}_4$  as a standard.

### I. Einleitung

Die gemischten Siliciumhalogenide der allgemeinen Formel  $\text{SiX}_n\text{Y}_{4-n}$  ( $X, Y = \text{F, Cl, Br, J}$ ;  $n = 1, 2, 3$ ) sind seit langer Zeit bekannt und lassen sich nach verschiedenen präparativen Methoden darstellen. Unter diesen verlaufen einige über eine Äquilibrierung<sup>1-3</sup>



andere über eine Dismutation nach



Bei diesen Verfahren erhält man im allgemeinen alle gemischten Siliciumhalogenide der betreffenden Reihe nebeneinander. Die fraktionierte Destillation bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da auch in engem Temperaturbereich abgetrennte Fraktionen bei erneuter Destillation oft wiederum alle Komponenten nebeneinander ergeben. Dies ist offensichtlich auf eine ausgeprägte Dismutationsneigung zurückzuführen, die unseren Erfahrungen nach im allgemeinen um so größer ist, je größer die Differenz der Atomgewichte der am Aufbau des gemischten Siliciumhalogenids beteiligten Halogene ist.

Um einige quantitative Daten, die mit der Dismutationsneigung korreliert werden können, zu gewinnen, haben wir versucht, die relative Stabilität der Silicium-Halogenbindung an der Reihe der Siliciumbromidchloride zu untersuchen. Dazu wur-

den massenspektrometrische Messungen ausgeführt, deren Resultate wir mit den thermochemischen Daten der Hydrolysewärmen vergleichen konnten.

### II. Versuchsergebnisse und Diskussion

#### a. Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Dismutation des $\text{SiCl}_3\text{Br}$

Zur Beobachtung des zeitlichen Verlaufs einer Dismutationsreaktion kann die massenspektrometrische Analyse benutzt werden. Sofern die für den zu untersuchenden Reaktionsverlauf interessierenden Moleküle im Massenspektrum Signale der entsprechenden Molekülonen zeigen, geben die Massenspektren der mit fortschreitender Reaktionszeit entnommenen Proben Auskunft über die Änderung der Konzentrationsverhältnisse der Anfangs- und Endstoffe. In einem Vorversuch wurde nachgewiesen, daß neben den Bruchstückionen die Molekülonen aller Siliciumbromidchloride auftreten.

Der Verlauf der Dismutation des  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  bei einer Temperatur von 150 °C wurde über einen Zeitraum von 90 Tagen verfolgt. Nach bestimmten Reaktionszeiten wurden von den Proben die Intensitäten der leichtesten Isotope der Ionen  $\text{SiCl}_4^+$ ,  $\text{SiCl}_3\text{Br}^+$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2^+$  und  $\text{SiClBr}_3^+$  massenspektrometrisch bestimmt und das jeweilige Verhältnis zur Gesamtintensität ermittelt. Die Intensität des  $\text{SiBr}_4$  konnte wegen des geringen Auflösungsvermögens des CH3-Massenspektrometers nicht hinreichend genau gemessen werden.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Dismutation des  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  bei 150 °C im Verlaufe von ca. 13 Tagen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. KARL HENSEN, Institut für physikalische Chemie der Universität, D-6000 Frankfurt/Main, Abt. Niederursel, Krautgartenweg.

im wesentlichen beendet war. Im zeitlichen Verlauf nahm die Konzentration des  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  ab, die Konzentrationen an  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  und  $\text{SiClBr}_3$  nahmen zu. Der Konzentrationszuwachs an  $\text{SiClBr}_3$  erfolgte schneller als der an  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ .

Um quantitative Werte für die Geschwindigkeit der Dismutation der verschiedenen Siliciumbromidchloride angeben zu können, müßte der zeitliche Verlauf der Dismutation jeweils der reinen Verbindungen beobachtet werden. Aus der Untersuchung des  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  ergibt sich aufgrund der verschiedenen Konzentrationsänderungen der einzelnen Komponenten im Reaktionssystem qualitativ die Dismutationsneigung zu



Dieser Sachverhalt soll jedoch noch eingehender studiert werden.

*b. Bestimmung der unterschiedlichen Bindungsenergien von  $\text{SiCl}_3\text{-Br}$ ,  $\text{SiBr}_3\text{-Br}$  und  $\text{SiCl}_3\text{-Cl}$  mittels Messung der Auftrittspotentiale*

Aus den massenspektrometrisch bestimmten Auftrittspotentialen von  $\text{SiCl}_3^+$  aus  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  und aus  $\text{SiCl}_4$  läßt sich nach den folgenden Gleichungen, in denen

AP die Auftrittsentnergie, D die Dissoziationsenergie und I die Ionisierungsenergie

bedeuten, die hier interessierende Differenz der Dissoziationsenergien von  $\text{SiCl}_3\text{-Cl}$  und  $\text{SiCl}_3\text{-Br}$  ermitteln:

$$\begin{aligned} \text{AP}_1(\text{SiCl}_3^+(\text{SiCl}_3\text{Br})) &= \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Br}) + \text{I}(\text{SiCl}_3) \\ \text{AP}_2(\text{SiCl}_3^+(\text{SiCl}_4)) &= \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Cl}) + \text{I}(\text{SiCl}_3) \\ \text{AP}_2 - \text{AP}_1 &= \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Cl}) - \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Br}) \end{aligned}$$

Für die Differenz der Dissoziationsenergien von  $\text{SiCl}_3\text{-Cl}$  und  $\text{SiCl}_3\text{-Br}$  fanden wir aus den Messungen der Auftrittspotentiale einen Wert von

$$\text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Cl}) - \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Br}) = 0,9 \pm 0,2 \text{ eV} = 20 \pm 4 \text{ kcal/Mol.}$$

Vergleichswerte für die gemischten Siliciumhalogenide liegen nach unserer Kenntnis der Literatur nicht vor.

Für die Dissoziationsenergien des  $\text{SiCl}_4$  und des  $\text{SiBr}_4$  können aus der Literatur folgende Werte entnommen werden<sup>4</sup>:

$$\begin{aligned} \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Cl}) &= 114,5 \text{ kcal/Mol} \\ \text{D}(\text{SiBr}_3\text{-Br}) &= 107,5 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

Nimmt man an, daß wenigstens die Differenz dieser Dissoziationsenergien hinreichend genau ist, so läßt sich mittels dieser Werte und unserer experimentell bestimmten Differenz der Dissoziationsenergien von  $\text{SiCl}_3\text{-Cl}$  und  $\text{SiCl}_3\text{-Br}$  der Unterschied der Dissoziationsenergien von  $\text{SiBr}_3\text{-Br}$  und  $\text{SiCl}_3\text{-Br}$  wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned} \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Cl}) - \text{D}(\text{SiBr}_3\text{-Br}) &= 7,0 \text{ kcal/Mol} \\ \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Cl}) - \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Br}) &= 20,0 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

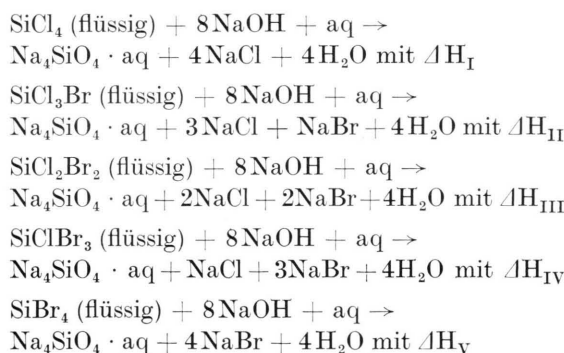
Durch Subtraktion erhält man:

$$\text{D}(\text{SiBr}_3\text{-Br}) - \text{D}(\text{SiCl}_3\text{-Br}) = 13 \text{ kcal/Mol.}$$

Hieraus folgt, daß das Br im  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  schwächer als im  $\text{SiBr}_4$  und wesentlich schwächer als das Cl im  $\text{SiCl}_4$  gebunden ist. Diese Bindungsverhältnisse weisen darauf hin, daß  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  unter Übergang in die Verbindungen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  dismutieren sollte.

*c. Betrachtungen über die Bindungsenergie des Br in den Siliciumbromidchloriden anhand der gemessenen Hydrolysewärmen*

Die in wäßriger NaOH bei 20 °C durchgeführte Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  bzw.  $\text{SiBr}_4$ , die nach folgenden Reaktionsgleichungen abläuft:



ergab folgende Mittelwerte für die Hydrolysewärmen:

$$\begin{aligned} \text{SiCl}_4: &-131,3 \text{ (} -130,7^5 \text{)}; \text{SiCl}_3\text{Br: } -146,1; \\ \text{SiCl}_2\text{Br}_2: &147,7; \text{SiClBr}_3: -150,9 \text{ und} \\ \text{SiBr}_4: &-156,1 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

Aus der Literatur<sup>6</sup> ist zu entnehmen, daß sich die Neutralisationswärmen von HCl und HBr nur um 0,1 kcal/Mol unterscheiden. Es ist demzufolge gerechtfertigt, für die folgenden Betrachtungen den Unterschied in der Bildung von NaCl bzw. NaBr zu vernachlässigen.

Unter der Voraussetzung des additiven Verhaltens der Bindungsenergien wäre ein linearer Zusammenhang zwischen Gesamtbindungsenergie und Anzahl der Cl- bzw. Br-Atome zu erwarten.

Bildet man die Differenzen der Reaktionsenthalpien

$$\Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{II}} = 14,8 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{III}} = 16,4 \quad ,,$$

$$\Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{IV}} = 19,6 \quad ,,$$

$$\Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{V}} = 24,8 \quad ,, \quad ,$$

so lassen sich folgende Aussagen gewinnen:

Das Br im  $\text{SiCl}_3\text{Br}$  ist um 14,8 kcal/Mol schwächer gebunden als ein Cl im  $\text{SiCl}_4$  (aus der Bestimmung der Auftrittspotentiale ergab sich ein Wert von  $20 \pm 4$  kcal/Mol). Ein Br im  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  ist hingegen im Mittel nur um 8,2 und im  $\text{SiClBr}_3$  nur um 6,5 kcal/Mol schwächer gebunden als ein Cl im  $\text{SiCl}_4$ . Weiterhin sieht man, daß nach diesen Messungen ein Br im  $\text{SiBr}_4$  um 6,2 kcal/Mol schwächer als ein Cl im  $\text{SiCl}_4$  gebunden ist. Dies macht deutlich, daß die mittleren Br-Si-Bindungsenergien der gemischten Siliciumbromidchloride kleiner sind als die mittlere Bindungsenergie im Siliciumtetrabromid.

### III. Experimenteller Teil

Die Messungen der Hydrolysewärmen erfolgten in einem zu einem Kalorimeter umgestalteten Dewargefäß von 2000 ml Flüssigkeitsinhalt. Die Substanz wurde in dünnwandigen Ampullen in die Flüssigkeit – verdünnte NaOH – eingebracht und für die Messung durch Zerstoßen der Ampullen freigesetzt. Die kalorischen Messungen fanden in einem temperaturkonstanten Raum statt ( $20 \pm 0,5$  °C). Zur Wasserwertbestimmung diente  $\text{KNO}_3$  als Eichsubstanz. Der Fehler bei der Bestimmung der Hydrolysewärme dürfte  $\pm 2\%$  nicht übersteigen.

Die Thermostatisierung der Reaktionsgefäße für die Dismutationsreaktionen bei 150 °C erfolgte in Lauda-Thermostaten, die eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0,5$  °C ermöglichen.

Die massenspektroskopischen Messungen wurden mit einem  $\text{CH}_3$ -Massenspektrometer (Atlas Werke AG) durchgeführt.

Wegen der großen chemischen Reaktionsfreudigkeit der zu untersuchenden Verbindungen konnten die Proben während der Reaktionszeit nur in einem vollkommen abgeschlossenen Glasgefäß aufbewahrt werden, aus dem sie später über ein Zerschlagventil in den Einlaßteil des Massenspektrometers eingegeben wurden.

Die Auftrittspotentiale wurden nach verschiedenen graphischen Verfahren (vanishing current bzw. lineare Extrapolation) aus dem Einsatz der Ionisierungskurven bestimmt. Zur Korrektur der Elektronenenergieskala wurde das Auftrittspotential von Argon,  $\text{AP}(\text{Ar}^+) = 15,7$  eV, benutzt.

<sup>1</sup> G. S. FORBES und H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 931 [1944].

<sup>2</sup> E. I. DU PONT DE NEMOURS u. CO., J. W. HILL, R. V. LINDSEY, R. H. WILEY, U.S.P. 2395826 [1944/46] zitiert nach C.A. P 40:29479; BRIT. P. 597366 [1948] zitiert nach C.A. P 42:3918i.

<sup>3</sup> H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2091 [1950].

<sup>4</sup> S. C. DEB, Bl. Acad. Sci. united Prov. Agra Oudh. **1**, 92 [1931/32].

<sup>5</sup> U. WANNAGAT, F. VIELBERG, H. VOSS, K. HENSEN und W. SARHOLZ, Monatsh. Chem. **100**, 1127 [1969].

<sup>6</sup> TH. W. RICHARDS und L. P. HALL, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 737 [1929].