EDWIN HENGGE

Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen, II[1]

Fluoreszenz und Farbe des Siloxens und seiner Derivate

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 8. August 1961)

Erstmals werden Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Siloxen und seinen Methoxyderivaten vermessen. Auf Grund der Symmetrie zwischen Absorption und Fluoreszenz, Verschiebung mit steigender Substitution, Abklingzeit usw. kann geschlossen werden, daß im Siloxen kein Kristallphosphor vorliegt, sondern daß das Bindungssystem des Siloxens selbst für die Farbe und Fluoreszenz verantwortlich ist.

In der Chemie des Siliciums treten bei bestimmten Verbindungen Farben und Fluoreszenzen auf. Versucht man, diese farbigen Substanzen nach der Ursache ihrer Farbe einzuteilen, so kann man außer den Gruppen der Silikate mit farbigen Ionen, den silikatischen Kristallphosphoren (mit Fremdkörperverunreinigungen) und den durch kolloide Beimengungen gefärbten Kristallen (Rosenquarz usw.) noch eine Gruppe von Si-Verbindungen erkennen, in denen anscheinend der Si-Molekülverband selbst Ursache der Farbe ist.

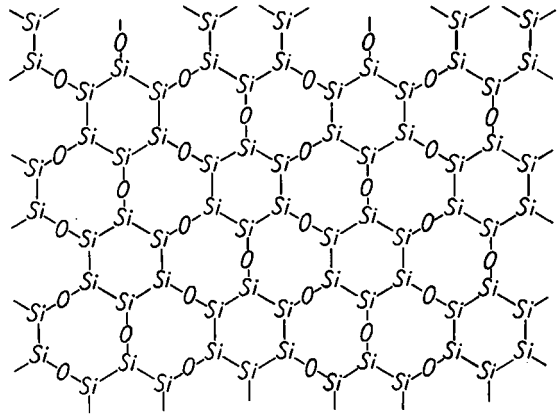
Zu dieser Gruppe gehören charakteristischerweise nur Siliciumverbindungen mit niedrigem Oxydationsgrad. Bekannte Verbindungen dieser Gruppe sind das Siloxen und seine Derivate, das Wöhlersche Silicon, sowie eine Reihe von Si-Verbindungen wie das polymere $(SiH)_x$, das polymere $(SiCH_3)_x$, die polymeren Si-Halogenide $(SiCl)_x$, $(SiBr)_x$ und $(SiJ)_x$, außerdem eine Anzahl der in letzter Zeit von G. FRITZ und Mitarbeitern gefundenen und untersuchten cyclischen Si—CH_2—Si-Verbindungen.

Alle diese Verbindungen zeigen kräftige Farben, ein Teil von ihnen fluoresziert. Außer Arbeiten über die Fluoreszenz und Chemilumineszenz des Silicons[2] liegen bisher keinerlei spektrale Untersuchungen über Fluoreszenz und Farbe des Siloxens vor. Nach H. KAUTSKY[3] und Mitarbeitern sind Siloxenderivate umso tiefer farbig, je mehr bestimmte Gruppen wie OH, OR, NH_2 usw. den Wasserstoff der Si—H-Bindung substituieren.

Zweifellos muß zuerst geklärt werden, welche Ursache für die Farbigkeit verantwortlich ist. An der von KAUTSKY[4] aufgestellten Strukturformel des Siloxens erkennt man keine unmittelbare Ursache für Farbe und Fluoreszenz (Abbild. 1). Ein farbiges

[1] I. Mitteil.: E. HENGGE, Chem. Ber. **95**, 645 [1962], vorstehend.
[2] H. KAUTSKY und O. NEITZKE, Z. Physik **31**, 60 [1924].
[3] H. KAUTSKY, Z. Naturforsch. **7b**, 174 [1952].
[4] H. KAUTSKY und G. BLINOFF, Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 497 [1928].

Ion oder Atom, das von sich aus Eigenfarbe oder Eigenfluoreszenz zeigt, ist in dem nur aus Si, O und H bestehenden Molekül nicht enthalten. Andere Substanzen, die aus Si, O und H bestehen und hochpolymer sind, wie z. B. die Kieselsäuren oder die durch Hydrolyse aus halogenierten Silanen erhaltenen Oxyhydride sind farblos und fluoreszenzunfähig. Eine andere Ursache für die Lumineszenz und Farbe könnte natürlich auch eine Verunreinigung im Sinne eines anorganischen Kristallphosphors sein. Obwohl sich die kräftigen Eigenfarben und die später zu besprechenden Farbverschiebungen bei Substitution durch eine solche Annahme schlecht erklären lassen, ist beim Siloxen und seinen Derivaten eine solche Möglichkeit nicht auszuschließen.



Abbild. 1. Siloxennetz. Jedes Silicium trägt noch ein nicht eingezeichnetes H-Atom, das abwechselnd oben und unten aus der Ebene herausragt

Siloxen ist ein hochpolymerer, zweidimensional geordneter unlöslicher Stoff, der durch eine Festkörperreaktion aus $CaSi_2$ entsteht. Es wird also zu untersuchen sein, ob beim Siloxen und seinen Derivaten Fluoreszenz eines Kristallphosphors oder eine Molekülfluoreszenz vorliegt. Um diese Frage zu klären und einen ersten Einblick in dieses System zu bekommen, müssen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Siloxen und seinen Derivaten aufgenommen und ihre Verschiebung durch Substitution sowie die Abklingzeit der Fluoreszenz usw. untersucht werden.

CHEMIE DES SILOXENS

Das unlösliche Siloxen entsteht durch saure Hydrolyse aus $CaSi_2$ unter Eiskühlung, Luft- und Lichtausschluß nach folgender Umsetzung:

$$3\,CaSi_2 + 6\,HCl + 3\,H_2O \longrightarrow \boxed{Si_6O_3}H_6 + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2$$

Es besteht aus Si-Sechsringen, die über Sauerstoff zu einem hochpolymeren Netz verknüpft sind und zweidimensionale starre Blättchen bilden. Jedes Silicium trägt ein H-Atom, das abwechselnd oben und unten aus der Ebene herausragt. Es kann leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden, sofern nicht sterische Hindernisse die Substitution verhindern.

Obwohl Siloxen und seine Derivate entsprechend ihrem Charakter als hochpolymeres Netz immer in fester Form vorliegen, ist die Oberfläche des Siloxennetzes Reaktionen frei zugänglich. Im Siloxen hat man also den Typ einer Oberflächenverbindung vollkommen erfüllt, d. h. die einzelnen monomolekularen Schichten liegen locker aufeinander (etwa wie die Seiten eines Buches) und verhalten sich beim Angriff von Reagentien wie z. B. Brom so, daß trotz des festen Zustandes ein vollsubstituiertes Hexabromsiloxen darstellbar ist. Solche Strukturen nennt man nach H. KAUTSKY ein Lepidoid[5].

Die chemischen Eigenschaften des Siloxens sind durch den Charakter seiner Bindungen bestimmt. Die Si—Si- und die Si—H-Bindungen reagieren heftig mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Luftsauerstoff unter Feuererscheinung. Siloxen und seine Derivate können daher nur unter reinstem Stickstoff hergestellt, aufbewahrt und verarbeitet werden.

Die an Si gebundenen H-Atome lassen sich durch Halogene austauschen, ohne daß die Si—Si-Bindung angegriffen wird. So können mit steigender Konzentration an elementarem Brom nach und nach alle Si—H-Bindungen bromiert werden:

$$\boxed{Si_6O_3}H_6 + 2\,Br_2 \longrightarrow \boxed{Si_6O_3}\begin{matrix}Br_2\\H_4\end{matrix} + 2\,HBr$$

$$\boxed{Si_6O_3}\begin{matrix}Br_2\\H_4\end{matrix} + Br_2 \longrightarrow \boxed{Si_6O_3}\begin{matrix}Br_3\\H_3\end{matrix} + HBr$$

$$\boxed{Si_6O_3}\begin{matrix}Br_5\\H\end{matrix} + Br_2 \longrightarrow \boxed{Si_6O_3}Br_6 + HBr$$

Das an Si gebundene Halogen läßt sich leicht gegen andere Reste austauschen, ohne daß sich der Substitutionsgrad ändert. So entsteht mit Wasser ein Hydroxysiloxen, mit Alkoholen bilden sich die für diese Arbeit wichtigen Alkoxysiloxene z. B.:

$$\boxed{Si_6O_3}\begin{matrix}Br_2\\H_4\end{matrix} + 2\,CH_3OH \longrightarrow \boxed{Si_6O_3}\begin{matrix}(OCH_3)_2\\H_4\end{matrix} + 2\,HBr$$

Auch mit wasserfreiem NH_3, Aminen usw. können Substitutionsprodukte gewonnen werden. Sie sind alle tief farbig, mit einer deutlichen, für das entsprechende Derivat charakteristischen Fluoreszenz. Schon früher ist von KAUTSKY und Mitarbeitern festgestellt worden, daß Art und Grad des Substitutionsproduktes mit der Farbe gesetzmäßig zusammenhängen[6]. Während reines Siloxen farblos bzw. blaßgrün ist, zeigt sich mit steigenden Substitutionsgraden eine Farbvertiefung, hauptsächlich dann, wenn der Substituent freie Elektronenpaare trägt. Will man über die Veränderung der Fluoreszenz bei Substitutionen Aussagen machen, ist es am besten, erst eine Reihe von verschieden hoch substituierten Siloxenderivaten des gleichen Substituenten zu untersuchen. Diese erste Arbeit ist mit Methoxysiloxenen durchgeführt worden.

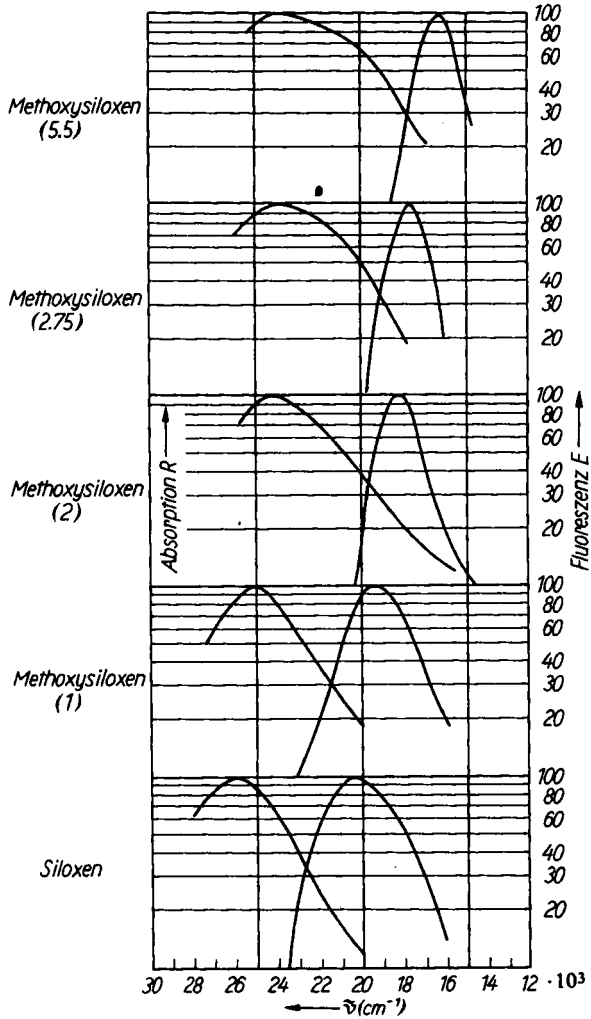
---

[5] H. KAUTSKY und R. IRNICH, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 194 [1958].

[6] H. KAUTSKY und A. HIRSCH, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 1 [1928].

DAS FLUORESZENZ- UND ABSORPTIONSSPEKTRUM DES UNSUBSTIT. SILOXENS

Erregt man Siloxen mit der Hg-Linie 366 nm, so ergibt sich ein *Fluoreszenzspektrum*, wie es Abbild. 2 (unterste rechte Kurve, Energiespektrum) zeigt. Es handelt sich um eine schwache unstrukturierte Bande mit einem Bandenschwerpunkt bei 20700/cm. Die Reproduzierbarkeit dieses Spektrums liegt bei 50/cm beim gleichen Präparat.



Abbild. 2. Fluoreszenz- (rechts) und Absorptionsspektren (links) von Siloxen und Methoxyderivaten, mit von unten nach oben zunehmendem Substitutionsgrad (Auswahl von vielen Aufnahmen)

Bei verschiedenen Siloxenpräparaten bewirken schon geringe Abweichungen bei der Darstellung, insbesondere aber geringe Oxydation durch Luftspuren eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zu längeren Wellen bis zu 1000/cm. Die kurzwelligsten

Werte der Fluoreszenzmaxima sind zweifellos die der besten Siloxenpräparate und liegen bei 20700/cm. Aufnahmen des Fluoreszenzspektrums bei verengtem Spalt zeigen, daß die Bande erhalten bleibt und kein Nebenmaximum oder eine Strukturierung auftritt; auch bleibt die Halbwertsbreite der Bande erhalten. Die aufgenommene Kurve ist daher ein wahres äußeres Energiespektrum der Fluoreszenz des Siloxens.

Die Fluoreszenzbande bleibt erhalten, wenn man die Erregungswellenlänge wechselt (X 300 nm, Hg 257 nm) und bleibt auch ohne weitere Strukturausbildung bei tiefen Temperaturen (−175°). Die Absolutintensität steigt bei tiefer Temperatur jedoch stark an (starker negativer Temperaturkoeffizient).

Phosphoreszenz konnte bei reinem Siloxen nicht beobachtet werden (exp. Bedingungen: kürzeste meßbare Abklingdauer der apparativen Anordnung = 10^{-3} sec), ebenso keine Tieftemperaturphosphoreszenz. Bei den oben erwähnten, teilweise oxydierten Produkten kann man eine schwache, bei stark oxydierten Produkten stärkere Tieftemperaturphosphoreszenz beobachten, verbunden mit einer langwelligen Verschiebung des Fluoreszenzmaximums.

Das *Absorptionsspektrum* des Siloxens (Abbild. 2 unten links) stellt ebenfalls eine breite, nicht strukturierte Bande dar und ist als Reemissionsspektrum des feingemahlenen Pulvers zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern aufgenommen. Die Korngröße des untersuchten Siloxens lag, wie die der später untersuchten Derivate bei ungefähr 3 μ. Die weichen Substanzen wurden wegen der Luftempfindlichkeit im Glaskolben unter Stickstoff mit Stahlkugeln auf der Schüttelmaschine vermahlen. Ein Vermahlen mit MgO ergibt Veränderungen an den empfindlichen Substanzen, es ist deswegen darauf verzichtet worden und dafür die reguläre Reflexion mit Polarisationsfiltern ausgeschaltet worden[7]. Mißt man ohne Polarisationsfilter, ergibt sich eine starke Verflachung der Bande. Die Spaltbreite des Monochromators ist für die Absorptionsmessungen allgemein auf etwa 20 Å im Mittel eingestellt. Man sieht aus der Gegenüberstellung des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums, daß eine annähernde Spiegelsymmetrie vorliegt. Der Abstand der beiden Bandenschwerpunkte beträgt 5400/cm.

DIE SPEKTREN DER METHOXYDERIVATE

Die OCH_3-Gruppe wurde gewählt, da gerade diese Derivate eine starke Verschiebung der Fluoreszenzbande und eine genügende Lichtbeständigkeit aufweisen, während die OH-Derivate sehr lichtempfindlich sind und daher Schwierigkeiten bei der Aufnahme verursachen.

Die *Fluoreszenzspektren* zeigen alle einfache breite Banden, analog dem unsubstituierten Siloxen, die sich, wie Abbild. 2 zeigt, mit steigender Substitution ins langwellige Gebiet verschieben. Die Maxima sind bei gleichem Substitutionsgrad klar definiert und genau reproduzierbar. Mit steigender Substitution werden die Banden schärfer. Die Aufnahmen erfolgten mit einer spektralen Bandbreite von 5−10 nm (im Mittel) und wurden durch Messungen bei verengtem Spalt bezüglich ihrer Halbwertsbreite kontrolliert; Verfälschungen durch zu große Bandbreite sind daher ausgeschlossen.

[7] G. KORTÜM und J. VOGEL, Z. physik. Chem. N. F. 18, 230 [1958].

Da bei den vermessenen Pulvern die Absolutintensität schlecht reproduzierbar ist, wurde auf ihre Bestimmung verzichtet; alle Maxima sind einheitlich auf 100 Skalenteile eingestellt und auf die entsprechenden Absorptionsspektren bezogen.

Bei den Monosubstitutionsprodukten fällt auf, daß alle Produkte mit einem Substitutionsgrad unter eins dasselbe Maximum liefern, das dem Substitutionsprodukt eins zuzuschreiben ist; daß das Spektrum jedoch im Kurzwelligen verbreitert ist und vermutlich eine Superposition zwischen den Spektren von Siloxen und Monomethoxysiloxen besteht[8].

Analog verhält sich die Disubstitutionsstufe. Man erhält auch bei ungenügender Bromeinwirkung immer das Fluoreszenzspektrum der Disubstitutionsstufe. Da dieses Spektrum wesentlich intensiver ist als dasjenige des unsubstituierten Siloxens, ist eine Superposition schlecht zu erkennen.

Ganz anders wird das Verhalten jedoch bei einem Substitutionsgrad über zwei. Es entstehen dabei auch Produkte mit nicht ganzzahligen Substitutionsgraden, die ein eigenes Fluoreszenzspektrum mit eigenem Maximum zeigen, ohne daß dabei eine Verbreiterung des Spektrums eintritt. Die Halbwertsbreite wird bei höheren Substitutionsgraden eher kleiner. Da bei Superpositionen zweier Spektren mit ganzzahligen Substitutionsgraden ja entweder ein Doppelmaximum oder mindestens eine Verbreiterung auftreten muß, kann aus diesem Ergebnis geschlossen werden, daß auch den nicht ganzzahligen Substitutionsprodukten ein eigenes Spektrum zuzuordnen ist und daher die Belegungsdichte auf der gesamten Oberfläche maßgebend für die Fluoreszenz ist.

Tieftemperaturmessungen ergeben identische Spektren, eine Auflösung in mehrere Maxima oder Andeutungen davon sind nicht erkennbar. Phosphoreszenz oder Tieftemperaturphosphoreszenz ist nicht feststellbar.

Kommt zu den Substanzen im Verlauf der Untersuchungen auch nur die geringste Menge Sauerstoff, so erfolgt, insbesondere unter Lichteinwirkung, sofort eine Farbverschiebung und, damit verbunden, eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums nach kürzeren Wellen. Diese Verschiebung geht unabhängig vom Substitutionsgrad bis 550 nm, bei Einwirkung von mehr Luft wird das Fluoreszenzspektrum nicht mehr verschoben, sondern nur mehr schwächer, bis es dann ganz verschwindet. Bei reinem Siloxen und Derivaten, deren Fluoreszenzmaxima kurzwelliger als 550 nm liegen, wird bei Einwirkung von Luft das Spektrum nach längeren Wellen verschoben; auch hier endet die Verschiebung bei 550 nm und es tritt eine Intensitätsabschwächung ein. Interessanterweise tritt schon nach der geringsten Einwirkung von Sauerstoff und Licht eine Tieftemperaturphosphoreszenz auf, die immer stärker wird, je mehr das Spektrum verschoben ist. Das Endprodukt dieser teilweisen Oxydation ist eine blaßgelbe Substanz, welche die optischen Eigenschaften des Wöhlerschen Silicons besitzt, also eines Stoffes, der in ähnlicher Weise wie Siloxen, jedoch ohne Luft- und Lichtausschluß aus $CaSi_2$ mit konz. Salzsäure entsteht.

Die *Absorptionsspektren* der Methoxyderivate wurden in gleicher Weise gemessen, wie beim Siloxen selbst beschrieben wurde. Die Ergebnisse stehen in interessantem

[8] s. a. Diplomarb. KLAUS PRETZER, unveröffentlicht.

Zusammenhang mit den gemessenen Fluoreszenzspektren. Mit steigender Substitution verschiebt sich das Absorptionsspektrum (s. Abbild. 2) nur bis zur Stufe des Disubstitutionsproduktes. Von hier ab bleibt das Maximum im wesentlichen erhalten, die Bande verbreitert sich jedoch mit steigender Substitution zu längeren Wellen und wird unsymmetrisch. Bei den höchsten Substitutionsprodukten erscheint eine schwach ausgeprägte Schulter, insbesondere bei Tieftemperaturmessungen. Es ist möglich, daß sich eine Bande innerhalb des Absorptionsspektrums, welche nicht sichtbar wird, mit steigender Substitution mit der Fluoreszenzbande verschiebt und natürlich am ehesten bei den höchsten Derivaten zu erkennen ist. Der Abstand des Absorptionsmaximums vom Fluoreszenzmaximum ist bei Siloxen selbst und den Derivaten der Substitutionsstufen eins und zwei fast gleich (5400/cm), steigt aber anschließend schnell an. Nimmt man einen Wert von 5400/cm auch beim Substitutionsprodukt 5.5 an, so würde sich ein Bandenschwerpunkt bei der impliziten Laufbande bei 21800/cm ergeben und es wird verständlich, daß diese Bande im breiten Gesamtspektrum nicht aufgelöst werden kann.

ABKLINGDAUER UND PHOTOLEITFÄHIGKEIT

Die Abklingdauer der Fluoreszenz bei Siloxen und seinen Derivaten ist natürlich von größtem Interesse bei der Beurteilung nach der Frage der Art der Fluoreszenz. Bei Messungen an Siloxen, Dimethoxysiloxen und 5.5-Methoxy-siloxen ergaben sich bei allen untersuchten Proben Abklingzeiten in der Größenordnung von 10^{-8} sec*).

Daneben war die Frage nach der Photoleitfähigkeit von Siloxen und Derivaten offen. Versuche wurden auf Rasterplatten (Kammzellen) durchgeführt. Die Zelle bestand aus 2 × 9 Zähnen mit einem Abstand von 0.2 mm zwischen den Zähnen, die verwendete Spannung betrug 1000—5000 V/cm. Die Pulver wurden in dünner Schicht unter Stickstoff mit einem Quarzglasblättchen aufgepreßt und mit dem vollen, direkten Licht einer Hg-Lampe HBO 200 belichtet. In keinem Falle konnte Photoleitfähigkeit nachgewiesen werden, die Dunkelleitfähigkeit (etwa 5×10^{-8} A bei der verwendeten Anordnung) blieb auch bei Belichtung erhalten.

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Die Problemstellung war die Frage, welcher Art die auftretende Lumineszenz beim Siloxen ist, d. h. ob wir es hier mit einer Kristallumineszenz oder einer echten Molekülfluoreszenz zu tun haben.

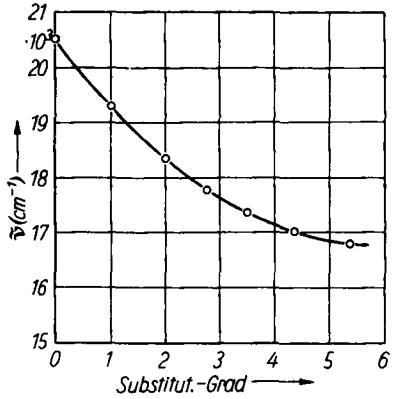
Siloxene, die aus verschiedenen $CaSi_2$-Präparaten hergestellt worden sind und die verschiedene Verunreinigungen enthalten, zeigen identische Fluoreszenzspektren. Bei unsubstituiertem Siloxen ist eine annähernde Spiegelsymmetrie der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren vorhanden, wie sie hauptsächlich bei Molekülfluoreszenzen auftritt. Mit steigender Substitution wird sie allerdings weniger deutlich. Die Fluoreszenzbande verschiebt sich ohne Verbreiterung ins Langwellige, während sich die Absorptionsbande zwar erst verschiebt, ab Substitutionsgrad zwei aber nur mehr verbreitert. Es ist wahrscheinlich, daß diese Verbreiterung auf das Verschieben einer

*) Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Gießen von Herrn Dr. SCHMILLEN vorgenommen, wofür ihm an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

zweiten Absorptionsbande zurückzuführen ist, die von der ersten Bande nicht getrennt werden kann, die nicht oder nur langsam verschiebt. Tieftemperaturmessungen bei $-175°$ zeigen keine Aufspaltung, wohl kann man aber bei hochsubstituiertem Siloxen eine schwache Schulter erkennen, die durch einen Effekt in dieser Richtung erklärt werden kann.

Die Messung der Abklingdauer der Fluoreszenz liegt bei Werten, wie sie für echte Molekülfluoreszenzen zu erwarten sind. Auch das Fehlen der Phosphoreszenz und die fehlende Photoleitfähigkeit der angeregten Substanzen deuten darauf hin, daß wir es in diesem Fall nicht mit einer Fehlstellenlumineszenz zu tun haben.

Schließlich zeigt die gesetzmäßige Verschiebung mit steigender Substitution, daß wir durch bestimmte Substitutionen genau definierte Fluoreszenzspektren erhalten. Trägt man die Fluoreszenzmaxima gegen den Substitutionsgrad auf, ergibt sich eine Kurve wie in Abbild. 3. Diese Verschiebung mit steigender Substitution, für die es in der anorganischen Chemie kein Beispiel gibt, ist ähnlich der Verschiebung, die bei Substitution des Benzolringes, z. B. mit Methoxygruppen auftritt[9].



Abbild. 3. Zusammenhang zwischen Substitutionsgrad und Fluoreszenzmaximum

Alle Tatsachen deuten also darauf hin, daß im Siloxen ein Bindungssystem vorliegt, das zu einer Absorption im Sichtbaren und zu einer entsprechenden Fluoreszenz führt, und daß kein, durch Fehlstellen aktivierter Kristallphosphor vorliegt.

Der Vergleich mit Benzol ist insofern nicht ganz gerechtfertigt, als Benzol eine monomere Verbindung ist und Siloxen ein in zwei Dimensionen hochpolymeres Blättchen darstellt. Die Substitution an der Oberfläche dieses Blättchens erfolgt statistisch. Aus der kontinuierlichen Verschiebung der Fluoreszenzspektren, auch bei unganzzahliger Substitution, ist zu ersehen, daß das ganze hochpolymere Molekül als ein System zu betrachten ist und daß es nur auf die Belegungsdichte der Substituenten ankommt. Es konnte gezeigt werden, daß die OCH_3-Gruppe einen stärker verschiebenden Einfluß ausübt als der ursprünglich vorhandene Wasserstoff. Im Verlauf späterer Arbeiten wird der Einfluß anderer Substituenten untersucht, um

[9] H. KAUFFMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **18**, 470 [1912].

daraus ein Bild zu erhalten, welche Einflüsse auf den Si-Ring zur Farbverschiebung notwendig sind. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß es sich bei Siloxen um ein System handelt, das von sich aus einen fluoreszenzfähigen Chromophor darstellt. Durch Substitutionsreaktionen werden Absorption und Fluoreszenz gesetzmäßig verschoben.

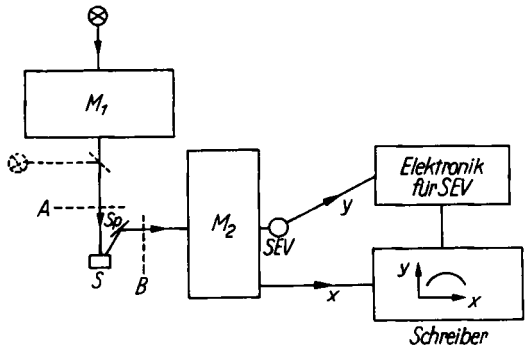
Herrn Prof. Dr. H. KAUTSKY möchte ich für die vielen Diskussionen, die wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken. Mein Dank gilt auch der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, durch deren finanzielle Unterstützung die Arbeit ermöglicht wurde. Fräulein INGEBORG GERICKE danke ich für die Hilfe bei der Durchführung von vielen präparativen und analytischen Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatives: Zur Aufnahme der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Siloxen und Derivaten ist es, entsprechend dem Charakter der Substanzen als nicht durchstrahlbare luftempfindliche Pulver, notwendig, eine Anordnung zu treffen, die in Art einer Reflexion die Abnahme des reemittierten Lichtes oder der Fluoreszenz gestattet.

Da die Substanzen luftempfindlich sind und Spektralaufnahmen, wenn möglich auch bei tiefen Temperaturen (flüssige Luft) durchgeführt werden sollten, ergaben sich eine Reihe von Forderungen, für die handelsübliche Geräte nicht geeignet waren. Daher wurde speziell für diese Untersuchungen ein Spektralphotometer konstruiert, das gestattet, an nicht durchstrahlbaren Pulvern Absorptions-(Reemissions-), Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren (auch bei tiefer Temperatur und unter Schutzgas) aufzunehmen. Über das Gerät ist bereits berichtet worden, so daß sich eine eingehende Beschreibung erübrigt[10].

Es handelt sich im Prinzip um eine Einstrahlanordnung, wie sie im Blockschema Abbild. 4 wiedergegeben ist. Die Küvette wird mit der Primärstrahlung senkrecht beleuchtet, die Abnahme des reemittierten Lichtes (oder der Fluoreszenzstrahlung) erfolgt im Winkel von 24°.



Abbild. 4. Blockschema des Fluoreszenzspektralphotometers

Ein Spiegel lenkt diese Strahlung um und führt sie dem Meßsystem zu, das aus einem Leitz-Geradsichtmonochromator mit nachgeschaltetem SEV besteht. Der Monochromator ist als Sonderanfertigung mit einer herausgebauten Welle versehen, die das Prisma kontinuierlich drehen kann. Die Achse wird direkt mit dem Motor des angeschlossenen Schreibers gekuppelt, so daß sich eine automatische Zuordnung zwischen Wellenlänge und Papiertransport ergibt.

[10] E. HENGGE, H. G. KRÜGER und H. KUBSA, Chemie-Ing.-Techn. **32**, 355 [1960].

Die Schreibstiftauslenkung wird mit dem SEV-Strom über ein entsprechendes elektronisches Netz- und Anschlußgerät gekoppelt. Auf diese Weise kann das Fluoreszenzspektrum direkt geschrieben werden. Es bedarf natürlich noch einer nachträglichen Umrechnung auf ein Energiespektrum.

Zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren wird die senkrecht auf die Küvette auffallende Erregungsstrahlung aus einer Quecksilberdampflampe (oder Xenonlampe) mit nachfolgender Monochromatisierung durch einen Leitz-Geradsichtmonochromator gewonnen.

Bei Aufnahme von Absorptionsspektren in Reemission von Pulvern müssen die von KORTÜM angegebenen Gesichtspunkte zur Aufnahme solcher Spektren erfüllt sein[11]. Die Aufnahme kann zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern durchgeführt werden, bei A und B können Polarisationsfilter in den Strahlengang eingeschoben werden. Bei fluoreszierenden Pulvern ist außerdem noch zu beachten, daß die spektrale Zerlegung erst nach der selektiven Absorption durch die Probe vorgenommen wird, da sonst Fehler durch die Fluoreszenzstrahlung entstehen können. Die Probe kann daher mit Weißlicht bestrahlt werden, das über einen zweiten, strichliert eingezeichneten Weg über einen Spiegel und eine Glühlampe bzw. eine Wasserstofflampe im UV-Bereich gewonnen wird. Die Messung erfolgt gegen einen Weißstandard (MgO), die Küvettenhalterung ist so konstruiert, daß abwechselnd Weißstandard oder Untersuchungsprobe in den Strahlengang gebracht werden können. Die Küvetten selbst befinden sich in einem Messingblock, der durch Eintauchen in flüssige Luft auf tiefe Temperatur gebracht werden kann. Entsprechende Vorrichtungen vermeiden eine Eisbildung im Strahlengang.

Präparatives: Nach einem neuen Verfahren[1] hergestelltes $CaSi_2$ wird durch Stoßen und Sieben auf eine Korngröße von 0.1—0.4 mm gebracht und in der Frittenapparatur von KAUTSKY[6] auf bekannte Weise in Propanol mit Wasser und HCl zu Siloxen umgesetzt.

Wird das Siloxen in *Bromderivate* übergeführt, so kann es in dieser Frittenapparatur direkt mit Brom/CS_2-Lösungen umgesetzt werden. Je nach der Bromkonzentration und den Reaktionsbedingungen erhält man so Substitutionsstufen von 2—6, darunter auch Produkte mit nicht ganzzahligen Substitutionsgraden. Nach dem Trocknen dieser Bromsiloxene und Abpumpen des adsorbierten HBr i. Hochvak. kann mit Methanol und Pyridin (als Protonenacceptor) zu *Methoxysiloxenen* umgesetzt werden. Dabei erfolgt keine Substitutionsänderung[12]. Die Methoxysiloxene werden anschließend 6—8 Stdn. bei 50°/10^{-4} Torr abgepumpt, um störende Begleiter wie HBr und Lösungsmittel vollkommen zu entfernen. Sämtliche Operationen erfolgen unter reinstem Stickstoff (max 0.001 % O_2).

Monobromderivate können auf diese Weise nicht dargestellt werden. Schon bei kleinster Konzentration von Brom bildet sich immer Dibromsiloxen neben unverbrauchtem Siloxen. Zur Darstellung dieser *Monobromderivate* muß Siloxen mit gasförmigem HBr[13] umgesetzt werden. Nimmt man zu wenig HBr, so entstehen Produkte mit einem Substitutionsgrad unter eins.

Ein anderer Weg zur Darstellung der Monosubstitutionsstufe ist die Reaktion des Siloxens mit elementarem Jod[14]. Die Umsetzung wird in der Frittenapparatur mit Jod/CS_2 genau so durchgeführt wie die Bromierung mit elementarem Brom.

Beide Monohalogensubstitutionsprodukte lassen sich in glatter Reaktion zum Monomethoxysiloxen umsetzen.

---

[11] G. KORTÜM, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, S. 332, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1955.
[12] H. KAUTSKY und P. SIEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 113 [1953].
[13] H. KAUTSKY und H. THIELE, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 198 [1925].
[14] H. KAUTSKY und G. HERZBERG, Z. anorg. allg. Chem. **139**, 136 [1924].