

## 166. L. Gattermann und E. Ellery: Ueber Silicomesoxalsäure.

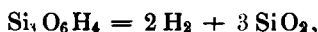
(Eingegangen am 11. April.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf rohes Silicium (erhalten durch Erhitzen von Sand mit Magnesiumpulver, vergl. diese Berichte 22, 186) bildet sich, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Weinlig gezeigt hat (diese Berichte 27, 1943), eine Mischung von Siliciumchloriden, welche ca. 80 pCt.  $\text{SiCl}_4$ , ca. 20 pCt.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und ausserdem noch geringere Mengen höherer Chloride enthält, von denen das bis dahin unbekannte Octochlorid,  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ , in reinem Zustande isolirt werden konnte. Wir haben uns nun von Neuem der Darstellung grösserer Mengen des letzteren Chlorides unterzogen, um daraus durch Einwirkung von Wasser eine neue Säure des Siliciums, die Silicomesoxalsäure, zu gewinnen. Da die Ausbeute an Octochlorid höchstens  $\frac{1}{2}$ —1 pCt. des erhaltenen Reactionsproductes beträgt, und demnach grössere Mengen von Siliciumschmelze verarbeitet werden mussten, so haben wir zunächst versucht, ob es nicht möglich sei, die Reduction der Kieselsäure mit Magnesium anstatt wie bisher in kleineren Mengen in Reagensröhren, gleich in grösseren Quantitäten in einem Tiegel vorzunehmen, was sich in der That als sehr wohl ausführbar erwies. Wir verfahren zu diesem Zweck anfangs derart, dass wir das in einem hessischen Tiegel befindliche Gemisch in einem Perrot'schen Ofen erhitzen. Später fanden wir jedoch, dass sich die Reduction schon vor der Gebläseflamme mit grösster Leichtigkeit ausführen lässt. Wir führten daher schliesslich die Reduction so aus, dass wir eine Mischung von 100 g feinem Sand, welcher zuvor mit Salzsäure ausgekocht und dann sehr gut getrocknet war, und 50 g Magnesiumpulver in einem mit Deckel versehenen hessischen Tiegel unter allmählichem Anwärmen schliesslich mit voller Gebläseflamme erhitzen. Unter schwacher Verpuffung, die von einer mässigen Feuererscheinung begleitet ist, findet dann von der heissesten Stelle des Tiegels aus die Reduction statt, welche sich, ohne dass weitere Erwärmung nöthig ist, von selbst durch die ganze Masse hindurch fortsetzt. Da es zuweilen vorkommt, dass kleine Mengen brennenden Magnesiums aus dem Tiegel herausgeschleudert werden, so schütze man die Augen durch eine Brille. Die Gewinnung der Chloride aus dem rohen Silicium erfolgte in der gleichen Weise, wie in der oben citirten Arbeit genau beschrieben ist. Wir haben untersucht, wie die Menge der erhaltenen höheren Chloride von dem bei der Reduction angewandten Verhältniss zwischen Sand und Magnesium abhängig ist, und es hat sich hierbei ergeben, dass die an Magnesium reicheren Schmelzen eine höhere Ausbeute von jenen geben, sodass das Siliciummagnesium die Veranlassung zur Bildung derselben zu geben scheint. In Uebereinstimmung hiermit zeigte es sich, dass eine Schmelze, welche durch

Behandlung mit Salzsäure von Siliciummagnesium befreit war, nur sehr geringe Mengen der höheren Chloride lieferte.

### Silicomesoxalsäure.

Da selbst Eiswasser auf das Octochlorid so lebhaft einwirkt, dass hierbei eine Zersetzung der sehr unbeständigen Silicomesoxalsäure eintritt, so benutzten wir die nur allmählich wirkende Feuchtigkeit der Luft zur Zersetzung des Chlorides. Lässt man das constant bei  $210^{\circ}$  siedende Octochlorid in einer durch Eis gekühlten Platinschale längere Zeit offen an der Luft stehen, so geht dasselbe unter Entweichen von Salzsäuredämpfen allmählich in eine weisse amorphe Masse von Silicomesoxalsäure über. Dieselbe wurde in einer Achat-schale vorsichtig mit Eiswasser verrieben, wobei allzustarkes Drücken zu vermeiden ist, da die Säure selbst unter Wasser sich hierdurch schon unter Gasentwicklung zersetzen kann, sodann auf einem Filter solange mit Eiswasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction auf Salzsäure mehr zeigte, und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure und festem Kali getrocknet. Die Analyse des Körpers wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge einerseits mit Natronlauge erhitzt wurde, wobei wir den entwickelten Wasserstoff bestimmten:



und dass eine andere Quantität in einer tarirten Platinschale mit Ammoniak auf dem Wasserbade erhitzt, dann eingedampft und gegläht wurde, wobei die Substanz in Kieselsäure übergeht, die gewogen wurde.

1. 0.0675 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Natron 16.8 ccm feuchten Wasserstoff ( $19^{\circ}$ , 754 mm). Bezüglich der Ausführung der Analyse vgl. diese Berichte 27, 1947.

2. 0.0954 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Natron 24 ccm feuchten Wasserstoff ( $21^{\circ}$ , 754 mm).

3. 0.1756 g Sbst. lieferten 0.1716 g  $\text{SiO}_2$ .

Berechnet für  $\text{Si}_3\text{O}_6\text{H}_4$ :

1. H 17.85 ccm

2. » 25.45 ccm

oder » 2.16 pCt.

3.  $\text{Si}_2\text{O}$ : 97.8 »

Gefunden

16.8 ccm

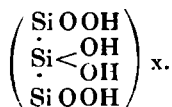
24.0 ccm

1. 2.03 pCt.

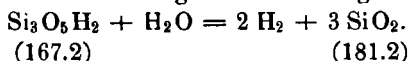
2. 2.04 »

97.72 »

Aus Analyse 3) folgt, dass der Säure die folgende Zusammensetzung zukommt:



Wäre nämlich zwischen den beiden Hydroxylgruppen des mittleren Siliciumatoms ein Molekül Wasser ausgetreten, so müsste die Zersetzung mit Ammoniak nach folgender Gleichung verlaufen:



(167.2)

(181.2)

Das Gewicht der zurückbleibenden Kieselsäure müsste demnach grösser sein, als das der angewandten Substanz (108.4 pCt.).

Die Silicomesoxalsäure ist eine farblose, in Wasser unlösliche Substanz, die sehr unbeständig ist. Erwärmt man sie in einem Reagenzrohr, so tritt unter gelindem Verpuffen und Feuererscheinung Zersetzung ein. Ist die Säure sehr rein und vollkommen trocken, so genügt schon die Berührung mit einem Tuche, um die Zersetzung herbeizuführen. Man kann dies sehr schön zeigen, wenn man den Fractionirkolben, aus dem man das Octochlorid destillirt hat, einige Zeit an der Luft liegen lässt, wobei die Wandungen desselben sich mit einer dünnen Schicht der Säure überziehen. Berührt man nun das Ende des Condensationsrohres mit einer eisernen Feile, einer Federfahne oder nur mit einem trocknen Tuche, so findet unter Funksprühen eine Zersetzung der Säure statt.

Die Silicomesoxalsäure wirkt stark reducierend; so entfärbt sie schon beim gelinden Erwärmen eine alkalische Permanganatlösung.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 167. Ludwig Gattermann: Zur Synthese aromatischer Carbonsäuren.

(Eingegangen am 11. April).

Im 244. Bande von Liebig's Annalen S. 79 ff. habe ich gezeigt, wie man mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction unter Anwendung von Harnstoffchlorid aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bezw. Phenoläthern Carbonsäureamide und damit auch Carbonsäuren darstellen kann. Späterhin (diese Berichte 23, 1190) habe ich dann diese Methode in der Weise vereinfacht, dass ich an Stelle des fertigen Harnstoffchlorides, zu dessen Gewinnung man des nicht immer zur Verfügung stehenden Phosgens bedarf, eine Mischung von Cyansäure (durch Erhitzen von Cyanursäure erhalten) und gasförmiger Salzsäure verwende. Da ich neuerdings für eine physikalisch-chemische Untersuchung einer möglichst grossen Anzahl aromatischer Carbonsäuren bedurfte, so habe ich mich der letzteren Methode wieder zugewandt und dieselbe noch so weit vereinfacht und bezüglich der Ausbeute verbessert, dass es jetzt mit Leichtigkeit gelingt, im Verlaufe weniger Stunden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen oder