

88. Alfred Stock und Karl Somieski: Siliciumwasserstoffe, VIII¹⁾: Halogen-Abkömmlinge des Disilans, Si_2H_6 , und ihre Hydrolyse.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. März 1920.)

Monosilan, SiH_4 , mit dem sich unsere letzten Veröffentlichungen beschäftigten, ließ sich, am bequemsten durch Erwärmung mit Halogenwasserstoff und etwas Halogenaluminium²⁾ chlorieren und bromieren. SiH_3Hg lieferte mit Wasser gasförmiges, ziemlich beständiges $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, Disiloxan³⁾; aus SiH_2Hg , entstand bei der Hydrolyse $\text{SiH}_2(\text{O})$, Prosiloxan, welches sich schnell zu hochmolekularem $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ polymerisierte⁴⁾.

Für die Klarlegung der Affinitäts- und Valenzverhältnisse des Siliciums war es von Interesse, die entsprechenden Reaktionen des Disilans, Si_2H_6 ⁵⁾, zu studieren. Insbesondere erschien die Darstellung des für Synthesen wertvollen Monohalogen-disilans, $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Hg}$, wünschenswert.

Das Si_2H_6 , welches wir benutzten, war bei wiederholten Darstellungen des SiH_4 als Nebenprodukt abgefallen. Trotz jahrelanger Aufbewahrung im Gasometer⁶⁾ hatte es sich kaum zersetzt; es enthielt Spuren Wasserstoff. Wir reinigten es vor der Verwendung durch Destillieren im Vakuum. Hierbei, wie bei allen weiteren Versuchen kamen die von uns in den letzten Jahren beschriebenen Verfahren und Apparaturen zur Anwendung⁷⁾. Ohne ihre Hilfe wäre mit den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen der höchst wasser- und luftempfindlichen, selbstentzündlichen Stoffe nichts anzufangen gewesen.

Si_2H_6 reagierte mit Halogenwasserstoff bei Gegenwart von Halogenaluminium noch leichter als SiH_4 , indem H durch Halogen unter Freiwerden von Wasserstoff substituiert wurde: $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{HCl} = \text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2$ usw. Diese merkwürdige, der Kohlenstoff-Chemie fremde⁸⁾ Reaktion ist ein weiterer Beweis für die überwiegende Affinität des Siliciums gegenüber negativen Liganden. Nach Versuchen

¹⁾ VII.: B. 52, 1851 [1919]. ²⁾ B. 51, 991 [1918]; 52, 695 [1919].

³⁾ B. 50, 1754 [1917]. ⁴⁾ B. 50, 1764 [1917]; 52, 1851 [1919].

⁵⁾ B. 49, 147 [1916]. ⁶⁾ B. 51, 983 [1918].

⁷⁾ B. 47, 154 [1914]; 50, 989 [1917]; 51, 983 [1918] und vorstehende Mitteilung.

⁸⁾ Wir überzeugten uns durch einige flüchtige Versuche ausdrücklich, daß CH_4 mit HCl bei Gegenwart von AlCl_3 weder bei 300° noch bei 500°, auch nicht bei langem Erhitzen, in entsprechender Weise reagiert.

von Hrn. E. Kuß ist sie auch den Böryhydriden eigentümlich: B_2H_6 reagiert ähnlich wie Si_2H_6 .

Si_2H_6 und HCl .

Für Vorversuche wurden die beiden Gase über Quecksilber zusammengebracht¹⁾. Eintreten und Fortschreiten der Reaktion ließ sich an der Menge des entstehenden Wasserstoffes erkennen, der nach Kondensation aller übrigen Bestandteile mittels flüssiger Luft allein gasförmig blieb. Ohne Katalysator erfolgte nach mehrtägigem Stehen in der Kälte und auch beim Erhitzen auf 120° keine Reaktion. Dagegen trat diese sofort und schnell bei Zimmertemperatur ein, als etwas frisch sublimiertes AlCl_3 an einem Eisendraht²⁾ durch das Quecksilber hindurch in den Gasraum eingeführt wurde. Aus 10.6 ccm Si_2H_6 und 10.1 ccm HCl entstanden so in einer Stunde 7.6 ccm H_2 ³⁾; d. h. schon $\frac{3}{4}$ des HCl hatten nach der Gleichung $\text{Si}_2\text{H}_6 + x\text{HCl} = \text{Si}_2\text{H}_{6-x}\text{Cl}_x + x\text{H}_2$ reagiert.

Bei weiteren Versuchen mit größeren Substanzmengen (im Einschlußrohr⁴⁾ oder in Kolben, welche unmittelbar mit der zur Untersuchung der Reaktionsprodukte dienenden Vakuum-Apparatur durch fettlose Schwimmer-Ventile verbunden waren, zeigten sich auffallende Ungleichmäßigkeiten in der katalytischen Wirkung des — vor dem Versuch wiederholt im Vakuum sublimierten — AlCl_3 . Manchmal verlief die Reaktion bei Zimmertemperatur zunächst außerordentlich träge und vergrößerte ihre Geschwindigkeit nur ganz allmählich. So hatten sich (Versuch I) aus 110.6 ccm Si_2H_6 und 89.3 ccm HCl (in 1500 ccm-Kolben) nach 1 Stde. erst Spuren H_2 , nach weiteren 3 Stdn. 0.6 ccm, nach 48 Stdn. 8.1 ccm gebildet, während bei vollständigem Reagieren des HCl 89.3 ccm H_2 entstehen sollten. In einem anderen Falle dagegen (128.7 ccm Si_2H_6 und 129.1 ccm HCl ; Einschlußrohr von 350 ccm) war die Reaktion unter ganz ähnlichen Umständen nach 24 Stdn. schon fast beendet: das HCl hatte bis auf 2% reagiert (126.1 ccm H_2).

Wegen ihrer allgemeineren Bedeutung untersuchten wir die Erscheinung etwas genauer, ohne jedoch zu einer eindeutigen Erklärung für die Verschiedenheit der Katalysator-Wirkung kommen zu können. Es machte z. B. nichts aus, ob sich die Gase im Reaktionsraum unter niedrigerem oder höherem Druck befanden, ob das AlCl_3 unmittelbar vor dem Versuch in das Gefäß hineinsublimiert worden war

¹⁾ Apparatur: B. 51, 987 [1918].

²⁾ Der Draht war durch kurzes Eintauchen in den Dampf von siedendem AlCl_3 (Reagensglas) mit einer dünnen Schicht AlCl_3 beschlagen worden.

³⁾ Alle Gasvolumina sind auf 0° , 760 mm und Trockenheit bezogen.

⁴⁾ B. 51, 985 [1918].

oder ob es in ihm zunächst tagelang im Vakuum gestanden hatte. Vielleicht reagierte das AlCl_3 oberflächlich mit dem aus den Pumpen und Ventilen stammenden Quecksilberdampf und büßte dadurch seine katalytische Wirksamkeit vorübergehend ein. Daß AlCl_3 und Hg aufeinander einwirkten, zeigte das Verschmieren des letzteren bei Be- rührung mit AlCl_3 . Die Frage verdient noch nähere Untersuchung.

Die Reaktion zwischen Si_2H_6 und HCl wird beschleunigt, sobald man dem AlCl_3 nach Einfüllen der Gase in das Reaktionsgefäß durch Sublimieren eine frische Oberfläche gibt. Beim obigen Versuch I erwärmen wir eine kleine Stelle des AlCl_3 -Beschlagess einige Zeit, so daß ein Teil des AlCl_3 fortsublimierte. Nun entstanden in 15 Stdn. 56.5 ccm H_2 , in weiteren 24 Stdn. noch 24.3 ccm, so daß jetzt insgesamt 89.5 ccm H_2 entwickelt waren, das ist genau das Volumen des angewandten HCl ; die Reaktion war somit quantitativ geworden. Bei 100° reagierten Si_2H_6 und HCl bei Gegenwart von AlCl_3 ohne weiteres rasch; nach 48 Stdn. (122.8 ccm Si_2H_6 , 109.6 ccm HCl ; Einschlußrohr von 300 ccm) war kein HCl mehr vorhanden.

Bei dieser Chlorierung des Si_2H_6 entstanden, ähnlich wie beim SiH_4 , immer mehrere Chloride nebeneinander, und zwar begünstigten die auftretenden Gleichgewichte die mittleren Chlorierungsprodukte. So bildete sich bei der Reaktion von 1 Volumen HCl mit mehr als 1 Volumen Si_2H_6 nur sehr wenig $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$, das man als Hauptprodukt hätte erwarten sollen, dagegen überwiegend $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; aus 2 Volumina HCl und 1 Volumen Si_2H_6 (theoretische Gleichung: $\text{Si}_2\text{H}_6 + 2\text{HCl} = \text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2$) neben $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ auch sehr viel $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$. Andererseits fand auch bei großem HCl -Überschuß keine vollständige Chlorierung bis zu Si_2Cl_6 statt. Die folgenden Zahlen veranschaulichen dies:

Versuch	1	2.	3	4	5
Angewandt: ccm Si_2H_6	128.7	110.6	122.8	146.0	25.7
» HCl	129.1	89.3	109.6	267.4	212.8
Molverhältnis	1 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1 : 1.8	1 : 8.3
Reaktionsbedingungen	18°	18°	100° ; 2 Tage	18°	115° ; 5 Tage
Unverändert: ccm Si_2H_6	65	$66\frac{1}{2}$	67	$44\frac{1}{2}$	—
» HCl	3	—	—	$1\frac{1}{2}$	99
Reagiert hatten: ccm Si_2H_6	64	44	56	102	26
» HCl	126	89	110	266	114
Durchschnittsformel der Chlorierungsprodukte	$\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{H}_{3.4}\text{Cl}_{2.6}$	$\text{Si}_2\text{H}_{1.6}\text{Cl}_{4.4}$

Die in Reaktion getretene HCl -Menge ergab sich aus dem entstandenen H_2 (beider Volumina waren gleich). Wieviel Si_2H_6 unverändert geblieben war, ließ sich durch fraktionierte Destillation der Reaktionsprodukte im Vakuum bestimmen. Nach Entfernen des Wasserstoffes war das bei -15° siedende Si_2H_6 — neben etwa noch vorhandenem HCl — durch Abdestillieren bei -120° bis -110° von den (bedeutend weniger flüchtigen) Chloriden zu trennen; es wurde als Gas gemessen und durch Zusammenbringen mit Wasser und Natronlauge analysiert. Auf Angabe von Einzelheiten sei verzichtet.

Si_2H_5Cl und $Si_2H_4Cl_2$ ließen sich aus der Mischung der Chlorierungsprodukte nicht rein isolieren. Beim ersten reichte die entstandene Menge nicht aus. Durch umständliches Fraktionieren des Chlorid-Gemisches erhielten wir bei Badtemperaturen von etwa -90° (nachdem das unveränderte Si_2H_6 beseitigt war) eine Fraktion, welche zu $\frac{3}{4}$ aus Si_2H_5Cl , zu $\frac{1}{4}$ aus $Si_2H_4Cl_2$ (mit etwas $Si_2H_3Cl_3$) bestand. Wir bekamen davon bei Versuch 2 nur 6 ccm (Gasvolumen), bei den vereinigten Präparaten der Versuche 1, 3 und 4 nur $11\frac{1}{2}$ ccm, so daß wir auf die Reindarstellung des Si_2H_5Cl verzichten mußten. Die Untersuchung der erwähnten Si_2H_5Cl -reichsten Fraktion ergab im zweiten Falle folgende Daten:

Dampfdichte: 91.9 ccm (21.4° ; 101 mm) = 11.3 ccm (0° ; 760 mm) wogen 0.05315 g; 1 ccm wog 4.69 mg; berechnetes ccm-Gewicht von Si_2H_5Cl : 4.33 mg, von $Si_2H_4Cl_2$: 5.87 mg; die Substanz setzte sich hiernach (wenn man die kleine Menge höheren Chlorides vernachlässigt) aus 8.66 ccm (77 Vol. Proz.) Si_2H_5Cl und 2.66 ccm (23 Vol. Proz.) $Si_2H_4Cl_2$ zusammen.

Die Resultate der folgenden analytischen Versuche entsprachen dieser Annahme. Bei der Zersetzung mit 10-proz. Natronlauge (anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 50° bis zum Aufhören der Gasentwicklung) erfolgte vollständige Hydrolyse zu Kieselsäure. Es entstanden 63.0 ccm H_2 . Unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichungen $Si_2H_5Cl + 5NaOH + H_2O = 2Na_2SiO_3 + NaCl + 6H_2$ und $Si_2H_4Cl_2 + 6NaOH = 2Na_2SiO_3 + 2NaCl + 5H_2$ berechnete sich die H_2 -Menge für die obige $Si_2H_5Cl - Si_2H_4Cl_2$ -Mischung zu $6 \cdot 8.66$ ccm + $5 \cdot 2.66$ ccm = 65.3 ccm. Die alkalische Lösung enthielt 0.0231 g Cl; berechnet für die Mischung: 0.0221 g Cl. — Die Tensionen des Si_2H_5Cl -reichen Gemisches betrugen

bei -90° -70° -60° -50° -40° -30° -20° -10° 0°
 1 3 5 10 19 mm 4 6 9 15 cm;
 diese Werte dürften den Tensionen des reinen Si_2H_5Cl nahe kommen.

Die Reindarstellung des $Si_2H_4Cl_2$ scheiterte aus einem anderen Grunde. Es gelang mit vieler Mühe (bei Versuch 4 der Tabelle), nach Abdestillieren des Si_2H_6 und der Si_2H_5Cl -Fraktion bei etwa -80° eine Fraktion herauszudestillieren, die einheitlich zu sein schien und

von uns zunächst für $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ gehalten wurde. Sie hatte in allen ihren Teilen bei 0° etwa 4 cm Tension. Als sie durch langsame fraktionierte Destillation bei -80° noch einmal in zwei etwa gleiche Teile (I. und II.) zerlegt wurde, zeigten diese praktisch übereinstimmende Tensionen:

I. bei -60.0°	-44.8°	-40.0°	-29.7°	-20.0°	-10.0°	0°	$+10.0^\circ$
0.5	2.0	3.0	6.5	12.0	22.0	37.5	60.0 mm
II. bei -59.5°	-44.6°	-40.0°	-30.0°	-20.0°	-10.0°	0°	$+10.0^\circ$
0.6	2.1	3.0	6.0	12.0	21.0	36.3	60.5 mm.

Trotzdem ergab der analytische Befund mit Sicherheit, daß hier ein, etwa hälftiges Gemisch von $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ und $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$ vorlag:

Dampfdichte: 280.0 ccm (15.6°; 42.5 mm) = 14.81 ccm (0° ; 760 mm) wogen 0.09885 g; 1 ccm wog 6.674 mg; ber. für $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$: 5.870 mg, für $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$: 7.407 mg. Mit Natronlauge entwickelt: 66.45 ccm H_2 ; Volumen-Verhältnis zum Anfangs-Gasvolumen (14.8 ccm) also 4.49 : 1; ber. für $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ($\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl} + 5\text{H}_2$) 5 : 1, für $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$ ($\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_3 + 7\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$) 4 : 1. Cl-Bestimmung: 0.2430 g AgCl entsprechend 0.0601 g Cl. Die Menge der beiden Chloride berechnete sich aus der gefundenen Dampfdichte zu 7.06 ccm $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (I.) und 7.75 ccm $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$ (II.). Alle erhaltenen Zahlenwerte stimmten hiermit bestens überein:

Gewicht; ber.: 41.46 mg (I.) + 57.88 mg (II.) = 98.85 mg; gef.: 98.85 mg; mit NaOH entwickelt H_2 ; ber.: 35.34 ccm (I.) + 31.02 ccm (II.) = 66.36 ccm; gef.: 66.45 ccm;

Cl; ber.: 22.35 mg (I.) + 36.77 mg (II.) = 59.12 mg; gef.: 60.1 mg.

Wir hatten es also hier mit einem durch Destillation nicht zu trennenden Gemisch eines $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ und eines $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$ von fast gleicher Flüchtigkeit zu tun. Bei beiden Chloriden ist ja, wie bei den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen, die Existenz je zweier Isomeren zu erwarten. Die Siedepunkte der chlorierten Äthane sind: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $12\frac{1}{2}^\circ$; CH_3CHCl_2 58° , $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ 84° ; CH_3CCl_3 74° , $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ 114° ; $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ 130° , $\text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ 147° ; die unsymmetrisch chlorierten Äthan-Abkömmlinge sind also auffallend flüchtiger als die symmetrischen chlorierten. Das Trichlor-äthan CH_3CCl_3 siedet niedriger als das Dichlor-äthan $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Die Chlorid-Reihen entsprechender Symmetrie (z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3CHCl_2 , CH_3CCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$) zeigen dagegen die gewöhnliche Abnahme der Flüchtigkeit mit wachsendem Cl-Gehalt. Die obigen Beobachtungen und auch weitere Erfahrungen beim Fraktionieren des Chlorid-Gemisches, auf die hier nicht eingegangen werden soll, lehren, daß die Dinge beim Silicium ähnlich liegen wie beim Kohlenstoff, und sind als Beweis dafür anzusehen, daß auch bei der Chlorierung des Disilans Isomere entstehen.

Aus unsfern Versuchen geht weiter hervor, daß die Einwirkung von HCl auf Si_2H_6 nur zu einer Substitution von H durch Cl, zur Bildung von Disilan-Abkömmlingen der allgemeinen Formel $\text{Si}_2\text{H}_{6-x}\text{Cl}_x$ führt, daß aber Nebenreaktionen, wie etwa nachträgliche Abspaltung von HCl aus diesen Chloriden unter Entstehung »unge-sättigter« Verbindungen, nicht erfolgen.

Si_2H_6 und HBr.

Es sollte geprüft werden, ob $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ leichter zu erhalten ist als $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Bei der Halogenierung des SiH_4 entstanden die Bromide in wesentlich anderen Verhältnissen als die Chloride¹⁾. Ähnliche Unterschiede zeigten sich jetzt beim Si_2H_6 . Nur bildete sich hier, gerade entgegengesetzt den beim SiH_4 gemachten Beobachtungen, mehr Mono-halogend mit HBr.

HBr wurde durch Überleiten von H_2 und Br-Dampf über 400° warmen platinierten Asbest dargestellt, in flüssiger Luft kondensiert und durch fraktionierte Destillation gereinigt; von dem Wasserstoff, den es nach längerer Berührung mit Quecksilber enthielt, befreiten wir es vor der Verwendung durch nochmalige Kondensation.

Ohne Katalysator reagierten Si_2H_6 und HBr bei Zimmertemperatur nicht. Bei Gegenwart von etwas AlBr_3 trat immer sofort schnelle Reaktion ein. Sie war viel heftiger als beim HCl. Auch auf SiH_4 wirkte übrigens HBr leichter ein als HCl. — 199.0 ccm Si_2H_6 und 181.3 ccm HBr im 1500 ccm-Kolben mit dünnem AlBr_3 -Beschlag bei Zimmertemperatur; schon beim Schmelzen der Substanzen starke Reaktion in der Flüssigkeit, offenbar unter der Einwirkung mitkondensierter Spuren AlBr_3 ; stürmische H_2 -Entwicklung. Nach 1 Stde. waren bereits 177.7 ccm H_2 entstanden; das HBr hatte schon bis auf 2 % reagiert. In weiteren 12 Stdn. bildeten sich noch 2.18 ccm H_2 , so daß das gesamte H_2 -Volumen, 179.9 ccm, nun fast das Volumen des angewandten HBr erreichte. Behandlung des Reaktionsproduktes: Bei -113° bis -110° wurden in 20 Min. 123.9 ccm unverändert gebliebenes Si_2H_6 mit 0.7 % HBr-Gehalt (analysiert durch Behandeln mit H_2O und Natronlauge) abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des Restes ergab folgendes Bild:

Menge des unveränderten Si_2H_6 : 123 ccm + ca. 7 ccm = 130 ccm. Mit einander reagiert hatten 69 ccm Si_2H_6 und 180 ccm HBr, entsprechend der Durchschnittsformel $\text{Si}_2\text{H}_{3.4}\text{Br}_{2.6}$ für die entstandenen Bromide. Zu diesem Ergebnis paßte auch der beschriebene Verlauf der Fraktionierung.

¹⁾ Vergl. B. 52, 695 [1919].

Frakt. Badtemp.	Destill.-Dauer Min.	Vol. d. Destill. cem Flüss.	Tension bei	Zusammen- setzung
1. -107°	35	0.02	-61.5° 82 mm ¹⁾	{ in Gasform 8.0 ccm,
2. -105° b. -100°	60	0.01	-61.5° 70 »	{ größtenteils Si_2H_6
3. -95° » -63°	80	0.03	-61.5° 14 mm; 0° 80 mm	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$
4. -62° » -60°	30	0.03	0° 44 mm	{ $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ -
5. -60° » -56°	30	0.03	0° 42 »	{ Fraktion
6. -63° » -59°	60	0.02	0° 40 »	
7. -59° » -45°	60	0.03	0° 19 »	Zwischenfraktion
8. -43° » -38°	30	0.03	0° 6 »	Ziemlich einheitl.
9. -38° » -37°	30	0.03	0° 6 »	{ Fraktion, offenbar
10. -33° » -28°	25	0.03	0° 5 »	$\text{Si}_2\text{H}_4\text{Br}_2$
11. -20°	25	0.03	0° 3 »	{ höhere Bromide.
12. Zimmertemp.	—	0.08	0° 0.2 »	

Wir nahmen die Bromierung von Si_2H_6 noch einige Male in derselben Weise vor. Insgesamt wurden dabei 401 ccm Si_2H_6 und 365 ccm HBr verarbeitet. Durch öfters wiederholte fraktionierte Destillation gelang es schließlich, 0.14 ccm (flüss.) $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ zu isolieren, welches der folgenden Dampfdichte-Bestimmung nach praktisch rein war: 281.1 ccm (17.4° , 86 mm) = 29.94 ccm (0° , 760 mm) wogen 0.1922 g; 1 ccm wog 6.43 mg (berechnet für $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$: 6.32 mg); Dichte 71.5 (ber. 70.3). Eine ganz genaue Bestimmung der physikalischen Konstanten war nicht möglich, weil sich das Bromid schon bei Zimmertemperatur langsam zersetzt; vermutlich entstanden dabei — höchstwahrscheinlich unter dem Einfluß von Spuren AlBr_3 , welche von der Darstellung herrührten und bei den Destillationen im Hochvakuum mitdestillierten — einerseits etwas Si_2H_6 , andererseits höhere Bromide, $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ usw.²⁾. Als Schmelzpunkt verschiedener Proben des $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ wurden -100° und -101° gefunden.

Die Tensionen waren:

bei -70°	-60°	-50°	-40°	-30°	-20°	-10°	0°	$+10^\circ$
$\frac{1}{2}$	1	2	4 mm	1	2	3	4.5—4.6	7 cm.

Obwohl wir bei der Bromierung einen erheblichen Überschuß (10 Vol.-Proz.) an Si_2H_6 angewandt hatten (die Reaktion $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{Si}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$ verlangte nur gleiche Volumina Si_2H_6 und HBr), war, wie die Fraktionierung der Bromierungsprodukte zeigte, noch nicht ein Drittel des überhaupt angegriffenen Si_2H_6 in $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ über-

¹⁾ Tension von Si_2H_6 bei -61.5° : 81 mm.

²⁾ Ein Vorgang, welcher an den ähnlichen spontanen Übergang des $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ in B_2H_6 und höhere Bromide erinnert (vergl. Stock, Kuß und Prieß, B. 47, 3139 [1914]).

gegangen. Die Neigung zur Bildung der höheren Bromide war also auch hier außerordentlich groß.

Die Hydrolyse der Halogen-disilane

entsprach vollkommen derjenigen der Halogen-monosilane. Wie aus SiH_3Cl (SiH_3)₂O, aus SiH_2Cl_2 [$\text{SiH}_2(\text{O})_x$], so entstand aus $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ (Si_2H_5)₂O und aus $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ oder $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ [$\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})_x$]¹⁾. (Si_2H_5)₂O bildete sich als unzersetzt flüchtige, farblose Flüssigkeit, sobald $\text{Si}_2\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) mit Wasser in Berührung kam, nach der Gleichung $2\text{Si}_2\text{H}_5\text{X} + \text{H}_2\text{O} = (\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2\text{HX}$; [$\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})_x$] als sicher sehr hochmolekulare, kieselsäure-ähnliche, feste, weiße Substanz aus $\text{Si}_2\text{H}_4\text{X}_2$ nach $\text{Si}_2\text{H}_4\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})_x] + 2\text{HX}$. Zersetzte man ein Gemisch von $\text{Si}_2\text{H}_5\text{X}$ und $\text{Si}_2\text{H}_4\text{X}_2$ mit Wasser, so entstanden flüssiges (Si_2H_5)₂O und festes [$\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})_x$] nebeneinander. Auch die höheren Halogenide, $\text{Si}_2\text{H}_3\text{X}_3$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{X}_4$ usw., gingen mit Wasser in feste weiße Substanzen über, welche mit Natronlauge H_2 entwickelten. Ihre Zusammensetzung mußte Formeln wie [$\text{Si}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{O})_x$], [$[\text{Si}_2\text{H}_3(\text{O})_2\text{O}]_x$, [$\text{Si}_2\text{H}_2(\text{O})_2$] u. dergl. entsprechen.

Mit dem (Si_2H_5)₂O haben wir uns eingehender beschäftigt. Hier sei die Darstellung aus $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ beschrieben. Das $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ (30 ccm als Gas; infolge längerer Aufbewahrung durch kleine Mengen von Si_2H_6 und höheren Bromiden verunreinigt) wurde im Vakuum zu einigen ccm mit flüssiger Luft gekühlten Wassers destilliert. Beim Auftauen erfolgte sofort Reaktion: es entstanden eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit, das (Si_2H_5)₂O, und im Wasser ein dünner weißer Niederschlag, die aus $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ usw. gebildeten festen Produkte. Sehr schwache, allmählich fast aufhörende H_2 -Entwicklung war dabei zu beobachten. (Si_2H_5)₂O wurde durch Wasser bei Zimmertemperatur kaum weiter angegriffen; [$\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})_x$] usw. erfuhren eine dauernde langsame Hydrolyse. In unserem Falle entstanden insgesamt 0.7 ccm H_2 . Nun wurde das (Si_2H_5)₂O in Benzol (reinstes, »zur Molekulargewichtsbestimmung« Kahlbaum) aufgenommen, indem wir zunächst alles wieder in flüssiger Luft kondensierten (nach Abpumpen der erwähnten 0.7 ccm H_2) 5 ccm Benzol hinzakondensierten und das Kühlbad entfernten. Beim Auftauen des H_2O und C_6H_6 nahm letzteres das (Si_2H_5)₂O auf; die

¹⁾ (Si_2H_5)₂O entspricht seiner Zusammensetzung nach dem Diäthyläther, [$\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})_x$] dem polymeren Acetaldehyd. Die rationalen Namen der beiden Stoffe (vergl. B. 49, 108 [1916]; 50, 169 und 1769 [1917]) wären »1.2-Bis-monosilyl-Disiloxan« und »Monosilyl-Prosiloxan«. Die Formeln sind hier, wie meist in der anorganischen Chemie, kürzer und klarer als die Namen.

festen Hydrolyseprodukte blieben ungelöst. Nach Einlassen von Lult in die Apparatur¹⁾, schüttelten wir die auf etwa 15 ccm gebrachte benzolische Lösung dreimal mit je 30 ccm Wasser aus (im letzten Wasser war kein HBr mehr nachzuweisen), heberten sie ab und filtrierten sie. Sie enthielt alles $(Si_2H_5)_2O$. Ihr Gefrierpunkt war um 0.158° niedriger als derjenige des reinen, wasser-gesättigten Benzols. Zur Ermittlung des $(Si_2H_5)_2O$ -Gehaltes der Lösung wurde diese mit Natronlauge behandelt, wobei sich $(Si_2H_5)_2O$ nach der Gleichung $(Si_2H_5)_2O + 8 NaOH + 3H_2O = 4 Na_2SiO_3 + 12H_2$ — nach 24 Stdn. bei Zimmertemperatur quantitativ — zersetzte. Wir ließen je 5 ccm Lösung mit verdünnter Natronlauge in bedeckten Platinschalen 2 Tage stehen, dampften die Flüssigkeiten ein, behandelten den Rückstand mit reiner (in Quarzgefäßen frisch destillierter) Salzsäure und bestimmten das Si in der üblichen Weise als SiO_2 . Gefunden I. 35.7, II. 35.9 mg SiO_2 entsprechend I. 16.75, II. 16.85 mg Si. Der Gehalt an $(Si_2H_5)_2O$ berechnete sich für 1 ccm Lösung zu I. 4.123, II. 4.146 mg und für 1 g Lösung zu I. 4.720, II. 4.746 mg. Hieraus und aus der obigen Gefrierpunktserniedrigung ergab sich das Molekulargewicht zu I. 145, II. 146 (berechnet für $(Si_2H_5)_2O$: 139). $(Si_2H_5)_2O$ besitzt also das einfache Molekulargewicht.

Daß hier wirklich die Verbindung $(Si_2H_5)_2O$ vorlag, folgte außer aus diesen Versuchszahlen und aus der Darstellungsart auch noch aus der mit Natronlauge entwickelten H_2 -Menge: Bei der Zersetzung von 2.5 ccm²⁾ der obigen Benzollösung im Meßrohr über Quecksilber mit Natronlauge entstanden bei zweitägigem Stehen 21.4 ccm H_2 ³⁾. Dies entsprach $\frac{21.4}{12}$ ccm = 1786 ccm $(Si_2H_5)_2O$ -Gas und 11.10 mg $(Si_2H_5)_2O$ und einem Gehalt von 4.44 mg $(Si_2H_5)_2O$ im ccm Benzollösung, in befriedigender Übereinstimmung mit dem oben aus der Si-Bestimmung abgeleiteten Wert 4.14 mg. Die benzolische Lösung des $(Si_2H_5)_2O$

1) Hierbei oxyderten sich die Spuren Si_2H_5 -Gas, das sich über der Flüssigkeit befand, in merkwürdiger Weise: Der Innenraum des Rohres erfüllte sich mit einem Nebel, welcher sich alsbald in Form dünner fadenartiger Gebilde wie ein ganz leichter, von der Wandung nach innen strahlender Rauhreif kondensierte. Sobald man die Glaswand außen berührte, legte sich die Substanz an der betreffenden Stelle augenblicklich als hautartiger Beschlag fest an die Wandung. Offenbar traten bei der Oxydation elektrische Ladungen auf.

2) Die Volumenablesung in dem für die Messung von Gasen bestimmten Meßrohr war etwas ungenau.

3) Volumenreduktion durch Vergleich mit einem bekannten Luftpolumen, das durch Zugabe von Natronlauge und Benzol unter dieselben Bedingungen gebracht war.

reduzierte AgNO_3 -Lösung augenblicklich in der Kälte; mit CuSO_4 -Lösung reagierte sie nicht; beim Eindunsten hinterließ sie das $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ als sehr schwach — SiH_4 -artig und ganz wenig stechend — riechendes Öl, das sich bald verflüchtigte. Besondere Vakuum-Destillationsversuche zeigten, daß $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ schwerer flüchtig ist als Wasser; man kann es von diesem, allerdings nur unter beträchtlichen Verlusten, durch fraktionierte Destillation (günstigste Badtemperatur: etwa -20°) trennen.

Die festen Produkte, welche bei der Hydrolyse des $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ und der anderen höheren Halogenide entstanden, glichen dem bekannten $[\text{HOO Si.SiOOH}]_x$, dem polymeren Bis-(oxy-oxo)-Disilan (»Silico-oxalsäure«). Sie wurden, wie schon erwähnt, durch Wasser nur langsam weiterhydrolysiert, ließen sich im Exsiccator ohne nennenswerte Zersetzung trocknen, färbten sich mit AgNO_3 -Lösung infolge Ag-Abscheidung schwarz, entwickelten mit Lauge H_2 , wobei schließlich Silikat entstand, und verpufften beim Erwärmen auf dem Platinblech schwach unter Braunfärbung und Gasentwicklung. In ihnen war offenbar die Si-Si-Bindung des Si_2H_6 noch unversehrt. Nach längerem Stehen an freier Luft bestanden sie größtenteils aus Kieselsäure.

Die Si-Si-Bindung ist übrigens Alkali gegenüber nicht so unbeständig, wie man nach den bisherigen Literaturangaben annehmen mußte¹⁾. Bei der Einwirkung von Lauge auf Stoffe wie $[\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})]_x$ waren deutlich zwei Stufen zu unterscheiden: zunächst stürmische Wasserstoff-Entwicklung, wobei die Substanz in Lösung ging; dann viel langsamere, anhaltende, durch Erwärmen schnell zu beendende Wasserstoff-Entwicklung aus der Lösung heraus. Sicherlich entsprach die erste Stufe der hydrolytischen Abtrennung der H-Atome: $[\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})]_x + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{HOO Si.SiOOH}]_x + 4\text{H}_2$; die »Silico-oxalsäure« löste sich vorübergehend als Salz in der Lauge. Dieses Salz war aber sehr unbeständig und verwandelte sich unter Aufspaltung der Si-Si-Bindung ($\text{Si.Si} + \text{H}_2\text{O} = \text{Si.O.Si} + \text{H}_2$) in Silikat: $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2$ (zweite Stufe). Mit dieser Annahme deckten sich die folgenden gelegentlichen Beobachtungen. Beim Zusammenbringen eines $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ -Gemisches mit ganz konzentrierter Natroulauge entwickelte sich zunächst nur die für Hydrolyse

¹⁾ Friedel und Ladenburg (A. 203, 250 [1880]) sagen, daß $[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4]_x$ »selbst durch die schwächsten Basen unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt wird«. — Martin (B. 46, 3294 [1913]): »handelt es sich um vollständig mit O beladene Si-Atome, so scheint die Si-Si-Bindung unter der Einwirkung der Kalilauge äußerst leicht gesprengt zu werden«. — Belastung des Si_2H_6 mit organischen Radikalen ändert die Verhältnisse: $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ soll nach Martin durch Lauge nicht mehr angegriffen werden.

bis zum $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ berechnete Wasserstoffmenge; die entstandene Lösung reduzierte AgNO_3 -Lösung stark. — Als wir eines der »sili-co-oxalsäure«-ähnlichen Produkte, das aus sehr hoch bromiertem Disilan und Wasser bei 0° dargestellt und im Hochvakuum über Phosphorpentoxid schnell getrocknet worden war, in eine frisch hergestellte Lösung von Natriumäthylat in Alkohol eintrugen, erfuhr die Substanz eine tiefgehende Veränderung. Es entstand unter zeitweiliger Wasserstoff-Entwicklung ein körniger, viel Natrium enthaltender Stoff, offenbar ein Na-Salz. Dieses ließ sich nach Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol ohne merkliche Zersetzung trocknen. Mit Wasser, auch mit gewöhnlichem, feuchtem Alkohol entwickelte es sofort Wasserstoff; auf dem Platinblech erhitzt, wurde es dunkel (wohl Si-Abscheidung), ohne zu verpuffen; durch AgNO_3 -Lösung wurde es geschwärzt. Möglicherweise lag hier das feste Salz $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ vor.

Die vorübergehende Bildung derartiger wasser-empfindlicher Salze dürfte auch bei der Einwirkung von festem Alkalihydroxyd auf die Silane¹⁾ eine Rolle spielen, sowie auch eine Erklärung dafür bieten daß Si_2H_6 durch Lauge langsamer zersetzt wird als SiH_4 .

Zusammenfassend lässt sich sagen: Si_2H_6 verhält sich hinsichtlich der Chlorierung und Bromierung, sowie der Hydrolyse der dabei entstehenden Halogenide recht ähnlich wie SiH_4 . Man darf daraus wohl schließen, daß es bei den höheren Homologen, Si_3H_8 usw., — von der geringeren Haltbarkeit der längeren Si-Ketten abgesehen — nicht viel anders sein wird.

89. P. Lipp: Über das Tricyclen.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Aachen]²⁾.

(Eingegangen am 2. März 1920.)

Zur Erklärung des Übergangs von Borneol (I) bzw. Isoborneol (II) in Camphen (IV) hat man das Auftreten eines tricyclischen Kohlenwasserstoffs, des Tricyclens (III), als Zwischenprodukt angenommen³⁾.

¹⁾ Vergl. B. 49, 146 und 149 [1916].

²⁾ Ausgeführt mit Unterstützung der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung, der ich dafür zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin. Die Versuchsergebnisse lagen zum Teil Anfang 1915 schon vor, konnten aber erst nach 5-jähriger Unterbrechung abgeschlossen werden.

³⁾ Vergl. Semmler, Ätherische Öle, Leipzig 1906, III, 111.