

# 38. Alfred Stock und Karl Somieski: Siliciumwasserstoffe, VIII<sup>1)</sup>: Halogen-Abkömmlinge des Disilans, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, und ihre Hydrolyse.

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

(Eingegangen am 13. März 1920.)

Monosilan, SiH<sub>4</sub>, mit dem sich unsere letzten Veröffentlichungen beschäftigten, ließ sich, am bequemsten durch Erwärmen mit Halogenwasserstoff und etwas Halogenaluminium<sup>2)</sup> chlorieren und bromieren. SiH<sub>3</sub>Hlg lieferte mit Wasser gasförmiges, ziemlich beständiges (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, Disiloxan<sup>3)</sup>; aus SiH<sub>2</sub>Hlg<sub>2</sub> entstand bei der Hydrolyse SiH<sub>2</sub>(O), Prosiloxan, welches sich schnell zu hochmolekularem [SiH<sub>2</sub>(O)]<sub>x</sub> polymerisierte<sup>4)</sup>.

Für die Klarlegung der Affinitäts- und Valenzverhältnisse des Siliciums war es von Interesse, die entsprechenden Reaktionen des Disilans, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>5)</sup>, zu studieren. Insbesondere erschien die Darstellung des für Synthesen wertvollen Monohalogen-disilans, Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Hlg, wünschenswert.

Das Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, welches wir benutzten, war bei wiederholten Darstellungen des SiH<sub>4</sub> als Nebenprodukt abgefallen. Trotz jahrelanger Aufbewahrung im Gasometer<sup>6)</sup> 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 Anwendung<sup>7)</sup>. Ohne ihre Hilfe wäre mit den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen der höchst wasser- und luftempfindlichen, selbstentzündlichen Stoffe nichts anzufangen gewesen.

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> reagierte mit Halogenwasserstoff bei Gegenwart von Halogenaluminium noch leichter als SiH<sub>4</sub>, indem H durch Halogen unter Freiwerden von Wasserstoff substituiert wurde: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + HCl = Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + H<sub>2</sub> usw. Diese merkwürdige, der Kohlenstoff-Chemie fremde<sup>8)</sup> Reaktion ist ein weiterer Beweis für die überwiegende Affinität des Siliciums gegenüber negativen Liganden. Nach Versuchen

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

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

<sup>5)</sup> B. 49, 147 [1916].      <sup>6)</sup> B. 51, 983 [1918].

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

<sup>8)</sup> Wir überzeugten uns durch einige flüchtige Versuche ausdrücklich, daß CH<sub>4</sub> mit HCl bei Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> weder bei 300° noch bei 500°, auch nicht bei langem Erhitzen, in entsprechender Weise reagiert.

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

#### $Si_2H_6$ und $HCl$ .

Für Vorversuche wurden die beiden Gase über Quecksilber zusammengebracht<sup>1)</sup>. 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  $120^\circ$  keine Reaktion. Dagegen trat diese sofort und schnell bei Zimmertemperatur ein, als etwas frisch sublimiertes  $AlCl_3$  an einem Eisendraht<sup>2)</sup> 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  $H_2$ <sup>3)</sup>; d. h. schon  $\frac{3}{4}$  des  $HCl$  hatten nach der Gleichung  $Si_2H_6 + x HCl = Si_2H_{6-x}Cl_x + x H_2$  reagiert.

Bei weiteren Versuchen mit größeren Substanzmengen (im Einschlußrohr<sup>4)</sup>) 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

<sup>1)</sup> Apparatur: B. 51, 987 [1918].

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

<sup>3)</sup> Alle Gasvolumina sind auf  $0^\circ$ , 760 mm und Trockenheit bezogen.

<sup>4)</sup> B. 51, 985 [1918].

oder ob es in ihm zunächst tagelang im Vakuum gestanden hatte. Vielleicht reagierte das  $\text{AlCl}_3$  oberflächlich mit dem aus den Pumpen und Ventilen stammenden Quecksilberdampf und büßte dadurch seine katalytische Wirksamkeit vorübergehend ein. Daß  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{Hg}$  aufeinander einwirkten, zeigte das Verschmieren des letzteren bei Berührung mit  $\text{AlCl}_3$ . Die Frage verdient noch nähere Untersuchung.

Die Reaktion zwischen  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{HCl}$  wird beschleunigt, sobald man dem  $\text{AlCl}_3$  nach Einfüllen der Gase in das Reaktionsgefäß durch Sublimieren eine frische Oberfläche gibt. Beim obigen Versuch I erwärmten wir eine kleine Stelle des  $\text{AlCl}_3$ -Beschlages einige Zeit, so daß ein Teil des  $\text{AlCl}_3$  fortsublimierte. Nun entstanden in 15 Stdn. 56.5 ccm  $\text{H}_2$ , in weiteren 24 Stdn. noch 24.3 ccm, so daß jetzt insgesamt 89.5 ccm  $\text{H}_2$  entwickelt waren, das ist genau das Volumen des angewandten  $\text{HCl}$ ; die Reaktion war somit quantitativ geworden. Bei  $100^\circ$  reagierten  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{HCl}$  bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  ohne weiteres rasch; nach 48 Stdn. (122.8 ccm  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 109.6 ccm  $\text{HCl}$ ; Einschlußrohr von 300 ccm) war kein  $\text{HCl}$  mehr vorhanden.

Bei dieser Chlorierung des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  entstanden, ähnlich wie beim  $\text{SiH}_4$ , immer mehrere Chloride nebeneinander, und zwar begünstigten die auftretenden Gleichgewichte die mittleren Chlorierungsprodukte. So bildete sich bei der Reaktion von 1 Volumen  $\text{HCl}$  mit mehr als 1 Volumen  $\text{Si}_2\text{H}_6$  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  $\text{HCl}$  und 1 Volumen  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (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  $\text{HCl}$ -Überschuß keine vollständige Chlorierung bis zu  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  statt. Die folgenden Zahlen veranschaulichen dies:

Versuch	1	2	3	4	5
Angewandt: ccm $\text{Si}_2\text{H}_6$ . .	128.7	110.6	122.8	146.0	25.7
» $\text{HCl}$ . .	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 . . .	$18^\circ$	$18^\circ$	$100^\circ$ ; 2 Tage	$18^\circ$	$115^\circ$ ; 5 Tage
Unverändert: ccm $\text{Si}_2\text{H}_6$ .	65	$66\frac{1}{2}$	67	44	—
» $\text{HCl}$ . .	3	—	—	$1\frac{1}{2}$	99
Reagiert hatten: ccm $\text{Si}_2\text{H}_6$ .	64	44	56	102	26
» $\text{HCl}$ . .	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  $-15^\circ$  siedende  $Si_2H_6$  — neben etwa noch vorhandenem HCl — durch Abdestillieren bei  $-120^\circ$  bis  $-110^\circ$  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 ersteren reichte die entstandene Menge nicht aus. Durch umständliches Fraktionieren des Chlorid-Gemisches erhielten wir bei Badtemperaturen von etwa  $-90^\circ$  (nachdem das unveränderte  $Si_2H_6$  beseitigt war) eine Fraktion, welche zu  $3/4$  aus  $Si_2H_5Cl$ , zu  $1/4$  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  $50^\circ$  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  $6 \cdot 8.66 \text{ ccm} + 5 \cdot 2.66 \text{ ccm} = 65.3 \text{ ccm}$ . 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 $-90^\circ$	$-70^\circ$	$-60^\circ$	$-50^\circ$	$-40^\circ$	$-30^\circ$	$-20^\circ$	$-10^\circ$	$0^\circ$
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  $-80^\circ$  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  $0^\circ$  etwa 4 cm Tension. Als sie durch langsame fraktionierte Destillation bei  $-80^\circ$  noch einmal in zwei etwa gleiche Teile (I. und II.) zerlegt wurde, zeigten diese praktisch übereinstimmende Tensionen:

I. bei	$-60.0^\circ$	$-44.8^\circ$	$-40.0^\circ$	$-29.7^\circ$	$-20.0^\circ$	$-10.0^\circ$	$0^\circ$	$+10.0^\circ$
	0.5	2.0	3.0	6.5	12.0	22.0	37.5	60.0 mm
II. bei	$-59.5^\circ$	$-44.6^\circ$	$-40.0^\circ$	$-30.0^\circ$	$-20.0^\circ$	$-10.0^\circ$	$0^\circ$	$+10.0^\circ$
	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  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  vorlag:

Dampfdichte: 280.0 ccm ( $15.6^\circ$ ; 42.5 mm) = 14.81 ccm ( $0^\circ$ ; 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  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ : 7.407 mg. Mit Natronlauge entwickelt: 66.45 ccm  $\text{H}_2$ ; 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  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + 7\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$ ) 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  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  (II.). Alle erhaltenen Zahlenwerte stimmen hiermit bestens überein:

Gewicht; ber.: 41.46 mg (I.) + 57.38 mg (II.) = 98.85 mg; gef.: 98.85 mg; mit NaOH entwickelt  $\text{H}_2$ ; 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  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  von fast gleicher Flüchtigkeit zu tun. Bei beiden Chloriden ist ja, wie bei den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen, die Existenz je zweier Isomere zu erwarten. Die Siedepunkte der chlorierten Äthane sind:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$   $12\frac{1}{2}^\circ$ ;  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}_2$   $58^\circ$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$   $84^\circ$ ;  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_3$   $74^\circ$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_2$   $114^\circ$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}_3$   $130^\circ$ ;  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$   $147^\circ$ ; die unsymmetrisch chlorierten Äthan-Abkömmlinge sind also auffallend flüchtiger als die symmetrischer chlorierten. Das Trichlor-äthan  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_3$  siedet niedriger als das Dichlor-äthan  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . Die Chlorid-Reihen entsprechender Symmetrie (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}_3$ ) 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 unsern Versuchen geht weiter hervor, daß die Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf  $\text{Si}_2\text{H}_6$  nur zu einer Substitution von  $\text{H}$  durch  $\text{Cl}$ , 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  $\text{HCl}$  aus diesen Chloriden unter Entstehung »unge-sättigter« Verbindungen, nicht erfolgen.

### $\text{Si}_2\text{H}_6$ und $\text{HBr}$ .

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  $\text{SiH}_4$  entstanden die Bromide in wesentlich anderen Verhältnissen als die Chloride<sup>1)</sup>. Ähnliche Unterschiede zeigten sich jetzt beim  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Nur bildete sich hier, gerade entgegengesetzt den beim  $\text{SiH}_4$  gemachten Beobachtungen, mehr Mono-halogenid mit  $\text{HBr}$ .

$\text{HBr}$  wurde durch Überleiten von  $\text{H}_2$  und  $\text{Br}$ -Dampf über  $400^\circ$  warmen platinieren 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  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{HBr}$  bei Zimmertemperatur nicht. Bei Gegenwart von etwas  $\text{AlBr}_3$  trat immer sofort schnelle Reaktion ein. Sie war viel heftiger als beim  $\text{HCl}$ . Auch auf  $\text{SiH}_4$  wirkte übrigens  $\text{HBr}$  leichter ein als  $\text{HCl}$ . —  $199.0\text{ ccm Si}_2\text{H}_6$  und  $181.3\text{ ccm HBr}$  im  $1500\text{ ccm}$ -Kolben mit dünnem  $\text{AlBr}_3$ -Beschlag bei Zimmertemperatur; schon beim Schmelzen der Substanzen starke Reaktion in der Flüssigkeit, offenbar unter der Einwirkung mitkondensierter Spuren  $\text{AlBr}_3$ ; stürmische  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Nach 1 Stde. waren bereits  $177.7\text{ ccm H}_2$  entstanden; das  $\text{HBr}$  hatte schon bis auf  $2\%$  reagiert. In weiteren 12 Stdn. bildeten sich noch  $2.18\text{ ccm H}_2$ , so daß das gesamte  $\text{H}_2$ -Volumen,  $179.9\text{ ccm}$ , nun fast das Volumen des angewandten  $\text{HBr}$  erreichte. Behandlung des Reaktionsproduktes: Bei  $-113^\circ$  bis  $-110^\circ$  wurden in 20 Min.  $123.9\text{ ccm}$  unverändert gebliebenes  $\text{Si}_2\text{H}_6$  mit  $0.7\%$   $\text{HBr}$ -Gehalt (analysiert durch Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Natronlauge) abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des Restes ergab folgendes Bild:

Menge des unveränderten  $\text{Si}_2\text{H}_6$ :  $123\text{ ccm} + \text{ca. } 7\text{ ccm} = 130\text{ ccm}$ . Mit einander reagiert hatten  $69\text{ ccm Si}_2\text{H}_6$  und  $180\text{ ccm HBr}$ , 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.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 52, 695 [1919].

Frakt.	Badtemp.	Destill.- Dauer Min.	Vol. d. Destill. ccm Flüss.	Tension bei	Zusammen- setzung
1.	—107°	35	0.02	—61.5° 82 mm <sup>1)</sup>	} in Gasform 8.0 ccm, größtenteils Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
2.	—105° b. —100°	60	0.01	—61.5° 70 »	
3.	—95° » —63°	80	0.03	—61.5° 14 mm; 0° 80 mm	
4.	—62° » —60°	30	0.03	0° 44 mm	} Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br- Fraktion
5.	—60° » —56°	30	0.03	0° 42 »	
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. Fraktion, offenbar Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>
9.	—38° » —37°	30	0.03	0° 6 »	
10.	—33° » —28°	25	0.03	0° 5 »	
11.	—20°	25	0.03	0° 3 »	} höhere Bromide.
12.	Zimmertemp.	—	0.03	0° 0.2 »	

Wir nahmen die Bromierung von Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> noch einige Male in derselben Weise vor. Insgesamt wurden dabei 401 ccm Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und 365 ccm HBr verarbeitet. Durch öfters wiederholte fraktionierte Destillation gelang es schließlich, 0.14 ccm (flüss.) Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>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 Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>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 zersetzte; vermutlich entstanden dabei — höchstwahrscheinlich unter dem Einfluß von Spuren AlBr<sub>3</sub>, welche von der Darstellung herrührten und bei den Destillationen im Hochvakuum mitdestillierten — einerseits etwas Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, andererseits höhere Bromide, Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> usw.<sup>2)</sup>. Als Schmelzpunkt verschiedener Proben des Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br wurden —100° und —101° gefunden.

Die Tensionen waren:

bei —70°	—60°	—50°	—40°	—30°	—20°	—10°	0°	+10°
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<sub>2</sub>H<sub>6</sub> angewandt hatten (die Reaktion Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + HBr = Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + H<sub>2</sub> verlangte nur gleiche Volumina Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und HBr), war, wie die Fraktionierung der Bromierungsprodukte zeigte, noch nicht ein Drittel des überhaupt angegriffenen Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br über-

<sup>1)</sup> Tension von Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei —61.5°: 81 mm.

<sup>2)</sup> Ein Vorgang, welcher an den ähnlichen spontanen Übergang des B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 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  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  ( $\text{SiH}_3$ )<sub>2</sub>O, aus  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  [ $\text{SiH}_2(\text{O})$ ]<sub>x</sub>, so entstand aus  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$  oder  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$  ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O und aus  $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  oder  $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  [ $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})$ ]<sub>x</sub><sup>1)</sup>. ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O bildete sich als unzersetzt flüchtige, farblose Flüssigkeit, sobald  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{X}$  (X = Cl oder Br) mit Wasser in Berührung kam, nach der Gleichung  $2\text{Si}_2\text{H}_5\text{X} + \text{H}_2\text{O} = (\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2\text{HX}$ ; [ $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})$ ]<sub>x</sub> als sicher sehr hochmolekulare, kieselensäure-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 ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O und festes [ $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})$ ]<sub>x</sub> 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  $\text{H}_2$  entwickelten. Ihre Zusammensetzung mußte Formeln wie [ $\text{Si}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{O})$ ]<sub>x</sub>, [ $(\text{Si}_2\text{H}_3(\text{O}))_2$ ]<sub>x</sub>, [ $\text{Si}_2\text{H}_2(\text{O})_2$ ]<sub>x</sub> u. dergl. entsprechen.

Mit dem ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O 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  $\text{Si}_2\text{H}_6$  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 ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O, 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 aufgehörnde  $\text{H}_2$ -Entwicklung war dabei zu beobachten. ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O wurde durch Wasser bei Zimmertemperatur kaum weiter angegriffen; [ $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})$ ]<sub>x</sub> usw. erfuhren eine dauernde langsame Hydrolyse. In unserem Falle entstanden insgesamt 0.7 ccm  $\text{H}_2$ . Nun wurde das ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O in Benzol (reinstes, »zur Molekulargewichtsbestimmung« Kahlbaum) aufgenommen, indem wir zunächst alles wieder in flüssiger Luft kondensierten (nach Abpumpen der erwähnten 0.7 ccm  $\text{H}_2$ ) 5 ccm Benzol hinzukondensierten und das Kühlbad entfernten. Beim Auftauen des  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  nahm letzteres das ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O auf; die

<sup>1)</sup> ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O entspricht seiner Zusammensetzung nach dem Diäthyläther, [ $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})$ ]<sub>x</sub> dem polymeren Acetaldehyd. Die rationellen 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 Luft in die Apparatur<sup>1)</sup>, 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 filterten sie. Sie enthielt alles  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Ihr Gefrierpunkt war um  $0.158^\circ$  niedriger als derjenige des reinen, wasser-gesättigten Benzols. Zur Ermittlung des  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -Gehaltes der Lösung wurde diese mit Natronlauge behandelt, wobei sich  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  nach der Gleichung  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 8\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 12\text{H}_2$  — 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  $\text{SiO}_2$ . Gefunden I. 35.7, II. 35.9 mg  $\text{SiO}_2$  entsprechend I. 16.75, II. 16.85 mg Si. Der Gehalt an  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  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  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  : 139).  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  besitzt also das einfache Molekulargewicht.

Daß hier wirklich die Verbindung  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  vorlag, folgte außer aus diesen Versuchszahlen und aus der Darstellungsart auch noch aus der mit Natronlauge entwickelten  $\text{H}_2$ -Menge: Bei der Zersetzung von 2.5 ccm<sup>2)</sup> der obigen Benzollösung im Meßrohr über Quecksilber mit Natronlauge entstanden bei zweitägigem Stehen 21.4 ccm  $\text{H}_2$ <sup>3)</sup>. Dies entsprach  $\frac{21.4}{12}$  ccm = 1.786 ccm  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -Gas und 11.10 mg  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und einem Gehalt von 4.44 mg  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  im ccm Benzollösung, in befriedigender Übereinstimmung mit dem oben aus der Si-Bestimmung abgeleiteten Wert 4.14 mg. Die benzolische Lösung des  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

<sup>1)</sup> Hierbei oxydierten sich die Spuren  $\text{Si}_2\text{H}_6$ -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.

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

<sup>3)</sup> Volumenreduktion durch Vergleich mit einem bekannten Luftvolumen, das durch Zugabe von Natronlauge und Benzol unter dieselben Bedingungen gebracht war.

reduzierte  $\text{AgNO}_3$ -Lösung augenblicklich in der Kälte; mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung reagierte sie nicht; beim Eindunsten hinterließ sie das  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  als sehr schwach —  $\text{SiH}_4$ -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  $-20^\circ$ ) 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  $[\text{HOOSi.SiOOH}]_x$ , 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  $\text{AgNO}_3$ -Lösung infolge Ag-Abscheidung schwarz, entwickelten mit Lauge  $\text{H}_2$ , 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  $\text{Si}_2\text{H}_6$  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 mußte<sup>1)</sup>. 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:  $[\text{Si}_2\text{H}_4(\text{O})]_x + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{HOOSi.SiOOH}]_x + 4\text{H}_2$ ; 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 Natronlauge entwickelte sich zunächst nur die für Hydrolyse

<sup>1)</sup> 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  $\text{Si}_2\text{H}_6$  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  $\text{AgNO}_3$ -Lösung stark. — Als wir eines der »silico-oxalsäure«-ähnlichen Produkte, das aus sehr hoch bromiertem Disilan und Wasser bei  $0^\circ$  dargestellt und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd 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  $\text{AgNO}_3$ -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 Silane<sup>1)</sup> eine Rolle spielen, sowie auch eine Erklärung dafür bieten daß  $\text{Si}_2\text{H}_6$  durch Lauge langsamer zersetzt wird als  $\text{SiH}_4$ .

Zusammenfassend läßt sich sagen:  $\text{Si}_2\text{H}_6$  verhält sich hinsichtlich der Chlorierung und Bromierung, sowie der Hydrolyse der dabei entstehenden Halogenide recht ähnlich wie  $\text{SiH}_4$ . Man darf daraus wohl schließen, daß es bei den höheren Homologen,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  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]<sup>2)</sup>.

(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 angenommen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 49, 146 und 149 [1916].

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> Vergl. Semmler, Ätherische Öle, Leipzig 1906, III, 111.