

# 61. Alfred Stock und Karl Somieski: Siliciumwasserstoffe, IX.: Reaktionen mit Alkalimetall.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1920.)

Die folgenden Beobachtungen nahmen ihren Ausgang von dem Versuch, aus  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und Alkalimetall  $\text{Si}_2\text{H}_6$  zu gewinnen. Dies wäre die Übertragung der Wurtzschen Synthese auf die Siliciumchemie und entspräche einigen schon bekannten Reaktionen, bei welchen zwei Siliciumatome in ähnlicher Weise verkettet werden, nämlich der Bildung von  $\text{Si}_2\text{J}_6$  beim Erhitzen von  $\text{SiJ}_4$  mit Silber (Friedel und Ladenburg) und der Darstellung von  $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$  aus  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$  und Natrium (Schlenk).

Die Einwirkung von Alkalimetall auf  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  verlief jedoch anders als erwartet.

Wir arbeiteten bei den Versuchen durchweg nach dem Vakuum-Verfahren<sup>1)</sup>, welches Luft, Feuchtigkeit und Fett gänzlich ausschließt. Anders hätten sich die Reaktionen der nur mühsam in kleinen Mengen zu beschaffenden, empfindlichen und selbstentzündlichen Stoffe nicht quantitativ verfolgen lassen.

Etwa 20 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ -Gas wurden mit Kalium (im Vakuum destilliert) zusammengebracht. Die Oberfläche des Metalles lief sogleich blau an; weitere Einwirkung wurde durch die entstandene Haut verhindert. Erst bei mehrstündigem Erhitzen bis auf  $300^\circ$  erfolgte eine durchgreifende Reaktion, welche zu vollständiger Zersetzung der Siliciumhydridverbindungen führte. An nichtflüchtigen Reaktionsprodukten entstanden augenscheinlich u. a. Silicium, Kaliumhydrid und Kaliumchlorid; das hinterbleibende Gas war reiner Wasserstoff.

Damit die Reaktion schon in der Kälte glatt verlief, mußte der hemmende Einfluß der das Metall einhüllenden festen Reaktionsprodukte beseitigt und dafür gesorgt werden, daß das Gas stets wieder mit neuem Metall in Berührung kommen konnte. Wir erreichten dies durch Anwendung der bei Zimmertemperatur flüssigen Kalium-Natrium-Legierung oder eines ebenfalls flüssigen Natriumamalgams. Besonders letzteres ist für derartige Reaktionen sehr geeignet und bequem zu handhaben.

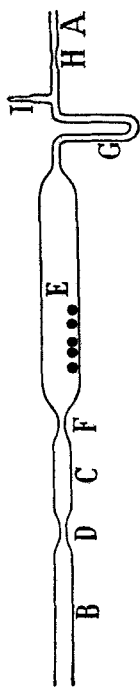
Zunächst einige kurze apparative Angaben.

Arbeitsweise mit Kalium-Natrium. Apparat (Abbildung 1) bei A mit der Vakuumapparatur verschmolzen. Von A aus langsam trockner Stickstoff hindurchgeleitet; in B 4—5 g oxydfreies Kalium und Natrium (Atom-

B. 53, 751 [1920]; 51, 983 [1918]; 50, 989 [1917]; 47, 154 [1914].

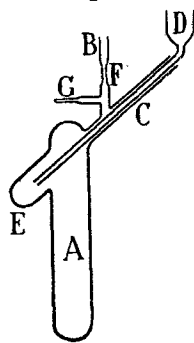
verhältnis 2K:1Na, d. i. das bei  $+5^{\circ}$  schmelzende eutektische Gemisch) gebracht; B durch Abschmelzen in der Nähe des Endes geschlossen; evakuiert; Metall von B nach C, dann nach Abschmelzen der Verengung D in das mit einigen Stahlkugeln (für Kugellager; 6 mm Durchmesser) beschickte, 120 ccm fassende Reaktionsrohr E destilliert; Verengung F abgeschmolzen. Die Metalldestillation erfolgte bei  $350-400^{\circ}$  (Aluminiumblock) innerhalb einiger Stunden, ohne daß das Glas nennenswert angegriffen wurde. U-Rohr G mit flüssiger Luft gekühlt; flüchtige Substanz, welche mit dem Alkalimetall reagieren sollte, aus der Vakuumapparatur nach G destilliert; Verengung H abgeschmolzen. Nach Entfernen der flüssigen Luft verdampfte die Substanz in G, so daß die Dämpfe mit dem flüssigen Kalium-Natrium reagieren konnten. Wir nahmen alle Versuche bei gewöhnlicher Temperatur vor. Die auf dem Metall entstehende Haut wurde durch oft wiederholtes Schütteln und Bewegen der Stahlkugeln zerrissen. Zur Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte kitteten wir das in eine Capillare endende Ansatzrohr I<sup>1)</sup> in einen mit der Vakuumapparatur verbundenen »Vakuum-Rohröffner«<sup>2)</sup> ein, kühlten G mit flüssiger Luft, öffneten die Capillare an I, pumpten etwa entstandenen, durch die flüssige Luft nicht kondensierbaren Wasserstoff ab und destillierten die in G niedergeschlagenen flüchtigen Stoffe zur weiteren Verarbeitung in die Vakuumapparatur.

Fig. 1.



Arbeitsweise mit Amalgam. Reaktionsgefäß A, 150 ccm Inhalt, (Abbildung 2) bei B mit der Vakuumapparatur verschmolzen. Von B aus trockner Stickstoff hindurchgeleitet; durch C mittels des Trichterrohres D 10 ccm frisch hergestelltes, noch warmes und leicht flüssiges Natriumamalgam (1 g Na in 10 ccm Hg) schnell in das Ansatzstück E gefüllt<sup>3)</sup> (Spuren Oxyd, welche das Amalgam enthielt, blieben hierbei im Trichter zurück); Rohr C durch Abziehen des Endes geschlossen; evakuiert; A in flüssiger Luft gekühlt; Ausgangsmaterial aus der Vakuumapparatur nach A destilliert; Verengung F abgeschmolzen; A auf Zimmertemperatur erwärmt; Apparat

Fig. 2.



1) Hier senkrecht gezeichnet; in Wirklichkeit wagerecht angebracht.  
2) B. 51, 986 [1918].  
3) Anfangs arbeiteten wir ohne das Ansatzstück E und gaben das Amalgam auf den Boden von A. Dann sprang aber das Glas infolge der Spannungen, welche beim Erstarren des fest an der Glaswand haftenden Amalgams auftraten, häufig, sobald A mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

in aufrechter Stellung bei Zimmertemperatur längere Zeit in der Schüttelmaschine geschüttelt. Untersuchung der Reaktionsprodukte: Amalgam durch Neigen des Apparates nach E zurückgebracht; Rohr G in den an der Vakuumapparatur sitzenden »Vakuum-Rohröffner« gekittet; A mit flüssiger Luft gekühlt; Capillare an G abgebrochen; gegebenenfalls Wasserstoff abgepumpt; A allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt; flüchtige Reaktionsprodukte in die Vakuumapparatur destilliert und dort untersucht. — Wurde das Amalgam bei Abwesenheit anderer Stoffe in dem evakuierten Gefäß geschüttelt, so legte es sich als zusammenhängender Spiegel an die Wandung; Wasserstoff entstand dabei nur in winzigen Spuren, als Folge des unvermeidbaren kleinen Wassergehaltes des Glases.

1. 53.3 ccm<sup>1)</sup> reines  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  wurden unter häufigem Schütteln einen Monat lang mit Kalium-Natrium in Berührung gelassen. Die zuvor spiegelblanke Metallfläche überzog sich allmählich mit dicken dunklen Krusten, welche zäh zusammenhingen und trotz der Stahlkugeln durch Schütteln nur schwer zu zerreißen waren. Die flüchtigen Reaktionsprodukte ergaben bei der Fraktionierung 1.5 ccm  $\text{H}_2$  (bei der Temperatur der flüssigen Luft abgepumpt; durch Verpuffen mit Sauerstoff analysiert und als rein befunden<sup>2)</sup>), 32.8 ccm  $\text{SiH}_4$  (bei  $-135^\circ$  abdestilliert; Tension bei  $-130^\circ$  zu 225 mm statt 230 mm gefunden; 9.7 ccm lieferten mit 30-proz. Natronlauge 38.4 ccm  $\text{H}_2$ , d. h. das 3.96-fache ihres ursprünglichen Volumens statt des vierfachen, wie es die Gleichung  $\text{SiH}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$  verlangt; die alkalische Lösung war Cl-frei<sup>2)</sup>) und einen sehr geringfügigen, bei  $-110^\circ$  bis  $-100^\circ$  abzudestillierenden Rest. Dieser hatte in Gasform nur ein Volumen von 4.7 ccm; seiner Gesamttension (bei  $-95^\circ$  7½ mm; Tension des  $\text{Si}_2\text{H}_6$ : 7.0 mm) nach enthielt er vielleicht  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ; doch war er auch stark chlorhaltig (0.0372 g AgCl, entsprechend 0.0092 g Cl = 2.85 ccm  $\text{Cl}_2$ ); mit Natronlauge zersetzt, gab das Gas 10.9 ccm  $\text{H}_2$ , d. h. das 2.3-fache seines Anfangsvolumens. Für eine eingehendere Untersuchung war die Substanzmenge zu klein.

Ergebnis: Das als Hauptprodukt erwartete  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ließ sich nicht sicher nachweisen; es konnte höchstens in Spuren vorhanden sein; die Einwirkung des Alkalimetalls war unvollständig geblieben; es war noch nicht alles Cl an das Metall gebunden worden; als Nebenprodukte hatten sich Cl-reiche flüchtige Stoffe gebildet; die flüchtigen Reaktionsprodukte bestanden überwiegend aus Monosilan, dessen Volumen über 60% vom Volumen des angewandten  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  ausmachte.

<sup>1)</sup> Alle Gasvolumina sind auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck reduziert.

<sup>2)</sup> Diese Identitäts- und Reinheitsprüfungen wurden auch bei allen übrigen Versuchen vorgenommen.

Auf die nähere Untersuchung der bei der Reaktion entstandenen, am Alkalimetall haftenden festen Stoffe verzichteten wir hier und bei den weiteren Versuchen, auch bei denjenigen mit Amalgam. Eine Trennung der aus Alkalichloriden, hochmolekularen Siliciumverbindungen usw. bestehenden Gemische war nicht möglich. Analytische Versuche wurden vor allem dadurch erschwert, daß beim Zusammenbringen der nichtflüchtigen Rückstände mit Wasser Alkalilauge entstand, welche die Siliciumverbindungen unter Wasserstoffentwicklung angriff. Es war uns auch vornehmlich um die einfachen und flüchtigen Verbindungen zu tun, die bei der Reaktion entstanden.

2. Ähnlich verlief die Reaktion zwischen  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  und Natriumamalgam. a) 34.4 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  16 Stdn. mit Amalgam geschüttelt. Das Amalgam, welches sofort stark reagiert hatte, war schließlich von einer dicken Schicht eines samtsschwarzen, viel feinverteiltes Quecksilber enthaltenden Pulvers bedeckt. An flüchtigen Reaktionsprodukten fanden sich außer 1.5 ccm  $\text{H}_2$  nur 21.5 ccm ganz reines Monosilan vor, d. i. 63 Vol.-Proz. des angewandten  $\text{SiH}_2\text{Cl}$ : Diesmal war also die Zersetzung und Entchlorung vollständig gewesen. Disilan befand sich unter den Endprodukten nicht. Daß es vorübergehend entstand, war sehr wahrscheinlich und wurde durch den folgenden Versuch bewiesen, welcher im übrigen genau wie dieser, nur mit einer größeren Menge  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  ausgeführt wurde.

b) Aus 52.8 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  entstanden 2.0 ccm  $\text{H}_2$ , 30.4 ccm reines  $\text{SiH}_4$  (57 Vol.-Proz. des  $\text{SiH}_2\text{Cl}$ ) und 0.9 ccm einer weniger flüchtigen gasförmigen Substanz. Diese bestand ihrer Flüchtigkeit und der Analyse zufolge (Cl-frei; mit Natronlauge 6.4-faches Volumen  $\text{H}_2$  entwickelt;  $\text{Si}_2\text{H}_6$  gibt das 7-fache Volumen) aus noch etwas  $\text{SiH}_4$ -haltigem  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .

Aus den Mengen des angewandten  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  und der entstandenen flüchtigen Reaktionsprodukte berechnete sich das Atomverhältnis Si : H im festen Rückstand bei a) zu 1 Si : 1.1 H, bei b) zu 1 Si : 1.5 H; es schwankte also erheblich.

Die nun naheliegende Annahme, daß nach der Gleichung  $2\text{SiH}_2\text{Cl} + 2\text{Na} = \text{Si}_2\text{H}_6 + 2\text{NaCl}$  zuerst  $\text{Si}_2\text{H}_6$  entstanden, dieses aber durch das Alkalimetall sofort weiter zersetzt war, wurde durch die folgenden Versuche mit  $\text{Si}_2\text{H}_6$  gestützt.

3. 42.3 ccm reines Disilan-Gas 18 Stunden mit Amalgam geschüttelt. Auf dem Amalgam grünlichschwarzes Pulver. Die flüchtigen Reaktionsprodukte waren 1.3 ccm  $\text{H}_2$ , 5.35 ccm  $\text{SiH}_4$  und 37.7 ccm unverändertes  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (Tension bei  $-84^\circ$  in allen Fraktionen einheitlich 15 mm; fast genau wie früher an reinem  $\text{Si}_2\text{H}_6$  gefunden). Verhältnis Si : H im festen Rückstand: 1 Si : 1.0 H.

$\text{Si}_2\text{H}_6$  reagiert also in der Tat bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam, wobei an flüchtigen Stoffen außer etwas Wasser-

stoff nur Monosilan entsteht. Eine merkwürdige Reaktion! Nebenbei sei bemerkt, daß Amalgam auch auf Borhydride schnell einwirkt.

Hier waren, obwohl die Einwirkung des Amalgams ebenso lang gedauert hatte wie bei den Versuchen 2a) und 2b), nur 11 %  $\text{Si}_2\text{H}_6$  zersetzt worden und 89 % unverändert geblieben. Bei 2a)' war kein, bei 2b) nur sehr wenig  $\text{Si}_2\text{H}_6$  mehr nachzuweisen gewesen. Offenbar reagiert  $\text{Si}_2\text{H}_6$  »in statu nascendi« — bei der Einwirkung von Alkalimetall auf  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  dürfte ja zunächst vorübergehend unbeständiges  $\text{SiH}_3$  entstehen — mit dem Natrium viel schneller als in fertiger molekularer Form.

Vollständiger war die im übrigen ebenso verlaufende Reaktion von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  mit Kalium-Natrium:

4. 44.6 ccm Disilan einen Monat lang unter häufigem Schütteln mit Kalium-Natrium in Berührung. Das flüssige Metall überzog sich mit einer dichten, zähen, kupferrot und grünlich schillernden Schicht. An Flüchtigen entstanden neben 2.6 ccm  $\text{H}_2$  nur 48.0 ccm reines Monosilan. 54 % des angewandten  $\text{Si}_2\text{H}_6$  waren in  $\text{SiH}_4$  übergegangen. Das  $\text{Si}_2\text{H}_6$  war völlig verschwunden. Im festen Rückstand 1 Si: 1.7 H.

5. 45.7 ccm Disilan mit Amalgam einen Monat lang ohne Schütteln, nur bei zeitweisem vorsichtigen Hin- und Herneigen des Reaktionsgefäßes in Berührung. Der Versuch sollte entscheiden, ob die Reaktion etwa auf reibungselektrische Vorgänge, wie sie beim Reiben oder Schütteln von Amalgam auf Glas auftreten, zurückzuführen war und wie weit überhaupt das Schütteln ihren Ablauf begünstigte. Das Amalgam lief nur matt an, ohne daß es zur Bildung des dunklen Pulvers kam. Wir fanden 1.0 ccm  $\text{H}_2$ , 1.2 ccm  $\text{SiH}_4$  und 44.8 ccm unverändertes  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Es hatten nur 2 % des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  reagiert. Doch war auch hier zweifellos Monosilan entstanden und damit bewiesen, daß nicht Reibungselektrizität die Ursache der Reaktion war. Dies wurde auch dadurch bestätigt, daß  $\text{Si}_2\text{H}_6$  bei 60-stündigem Schütteln mit reinem Quecksilber nicht die geringste Veränderung erlitt.

Wir prüften weiter, wie sich die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  gegenüber dem Alkalimetall verhielten. Die Literatur sagte hierüber nichts.

6. 45.7 ccm Chlormethyl-Gas (im Vakuum bis zur einheitlichen Tension 21 mm bei  $-84^\circ$  fraktioniert) mit Amalgam 3 Tage geschüttelt. Das Amalgam wurde schnell schmierig; dann bildete sich ein schwärzliches, an der Glaswand haftendes Pulver. Die flüchtigen Reaktionsprodukte bestanden aus: a) 25.1 ccm eines in flüssiger Luft

unkondensierbaren Gases, der Analyse nach praktisch reines<sup>1)</sup> Methan; I. 8.2, II. 5.75 ccm gaben nach der Verpuffung mit I. 23.6, II. 21.3 ccm reinem  $O_2$  (aus  $KMnO_4$ ) I. 15.3, II. 15.3 ccm Gas, d. h. eine Volumenverkleinerung von I. 16.5 (ber. 16.5), II. 11.7 (ber. 11.45) ccm; Natronlauge absorbierte aus dem Gase I. 8.0 (ber. 8.2), II. 5.7 (ber. 5.75) ccm  $CO_2$ . b) 2.0 ccm eines weniger flüchtigen chlorfreien Gases, welches sich als Äthan erwies; mit 11.6 ccm  $O_2$  verpufft, gab es 8.6 ccm, d. i. eine Volumenverminderung von 5.0 ccm (ber. 5.0 ccm);  $CO_2$ -Absorption durch Natronlauge 3.8 ccm (ber. 4.0 ccm).

Es war also alles  $CH_3Cl$  zersetzt worden; 55 % davon waren in  $CH_4$ , 10 % in  $C_2H_6$  übergegangen. Atomverhältnis C:H im nicht-flüchtigen, isonitrilartig riechenden Rückstand 1 C:1.9 H.

$CH_3Cl$  und  $SiH_3Cl$  reagieren also mit Natriumamalgam ganz ähnlich. Dagegen wird  $C_2H_6$  durch Alkalimetall nicht merklich angegriffen; augenscheinlich unterliegt  $C_2H_6$  nur »in statu nascendi« — als  $CH_3$  — der Einwirkung des Metalls.

7. 46.7 ccm Äthan waren nach 4-tägigem Schütteln mit Natriumamalgam unverändert. Im Reaktionsgefäß fand sich nur etwa 0.1 ccm  $H_2$ <sup>2)</sup> vor. — 57.14 ccm Äthan zeigten, eine Woche lang bei 40° mit Kalium-Natrium geschüttelt, gleichfalls keine nachweisbare Veränderung. 0.2 ccm  $H_2$ , mit spurenweiser Beimengung eines C-haltigen Gases, waren entstanden.

Der Umstand, daß hier so wenig, bei den Versuchen mit  $SiH_3Cl$  und  $Si_2H_6$  dagegen erheblich mehr  $H_2$  auftrat, zeigte, daß dessen Bildung im letzteren Falle mit der eigentlichen Reaktion zusammenhing und nicht etwa durch die Wirkung der Glasfeuchtigkeit zu erklären war.

Das Äthan, welches wir hier verwendeten, stellten wir aus Zinkäthyl und Wasser dar; es wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt, bis es ganz einheitlich war. Seine Befreiung von einem flüchtigeren Bestandteil, wohl etwas  $CH_4$ , verursachte große Schwierigkeiten und Substanzverluste. Die Tensionen des reinen  $C_2H_6$  sind etwas niedriger als die von Burrell und Robertson<sup>3)</sup> angegebenen Werte, z. B. bei  $-112.0^\circ$ , der leicht genau zu erhaltenden Temperatur des schmelzenden Schwefelkohlenstoffs, nur 177 mm

<sup>1)</sup> Ob das  $CH_4$  auch ganz kleine Mengen  $H_2$  enthielt, war nicht fest zustellen.

<sup>2)</sup> Ob diese kleine Menge  $H_2$  etwa  $CH_4$  enthielt, ließ sich nicht sicher ermitteln. Bei der Verpuffung mit  $O_2$  entstand ein schwach  $CO_2$ -haltiges Gas. Doch ist nicht ausgeschlossen, daß der Wasserstoff Spuren von nicht kondensiertem  $C_2H_6$  mitgenommen hatte.

<sup>3)</sup> Am. Soc. 37, 1893 [1915].

statt 192 mm<sup>1)</sup>). Offenbar haben die amerikanischen Forscher, so musterhaft sorgfältig sie in physikalischer Hinsicht arbeiteten, ihre Messungen an noch nicht ganz reinem  $C_2H_6$  ausgeführt<sup>2)</sup>. Unser Vakuum-Verfahren ermöglicht eine so weitgehende Reinigung und Reinheitsprüfung bei derartigen flüchtigen Stoffen, wie sie sonst nicht zu erzielen sind.

Schließlich noch ein Versuch über die Einwirkung von Amalgam auf Dichlor-monosilan.

8. 22.9 ccm reines Dichlor-monosilan-Gas 16 Stdn. mit Amalgam geschüttelt. Es entstand wieder das schwarze Pulver und an Flüchtigem 2.2 ccm  $H_2$  und 6.1 ccm  $SiH_4$ . Das  $SiH_2Cl_2$  war vollständig verschwunden. Der Rückstand, für welchen sich das Verhältnis  $Si:H$  zu 1:1.0 berechnete, gab an Benzol nichts ab; mit Wasser, schneller mit Natronlauge entwickelte er Wasserstoff, wobei sich seine Farbe aufhellte und das in ihm enthaltene feinverteilte Quecksilber größtenteils zu Tropfen zusammenfloß.

Angesichts der Leichtigkeit, mit der Alkalimetall auf  $SiH_2Cl_2$  einwirkt, muß es auffallen, daß Trichlor-monosilan nach Ruff und Albert<sup>3)</sup> mit Natrium und Natriumamalgam selbst bei 150° im Einschlußrohr nicht reagiert.

Das Wesen dieser eigentümlichen Alkalimetallreaktionen und die Wege, auf welchen  $SiH_4$  und  $CH_4$  entstehen, sind noch ungeklärt. Man wird dabei an einige Reaktionen erinnert, bei denen ebenfalls Alkalimetall eine Rolle spielt. Gewisse Kohlenwasserstoffe, Benzol, Naphthalin usw., verwandeln sich beim Erhitzen mit Alkalimetall ohne Wasserstoff-Entwicklung in nichtflüchtige Verbindungen (Berthelot). Butadien und Isopren erfahren schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart kleiner Mengen Natrium die bekannte Kondensation zu Kautschuk.  $CH_3Cl$  liefert mit Kaliumhydrid — allerdings erst bei 180° —  $KCl$  und  $CH_4$  (Moissan 1902). Aus  $CH_3Cl$  und Natriumammin,  $NaNH_2$ , entsteht schon bei —80°  $CH_4$  neben  $CH_3.NH_2$  (Lebeau, Chablay 1905). Die Siliciumchemie verzeichnet die von Friedel und Ladenburg<sup>4)</sup> aufgefundene merkwürdige Tatsache, daß  $SiH(OC_2H_5)_3$ , eine bei 134° siedende Flüssigkeit, sich bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Natrium, das dabei äußerlich unverändert bleibt, quantitativ nach der Gleichung

<sup>1)</sup> Interpoliert aus den von Burrell und Robertson angeführten Tensionen 200 mm bei —111.3° und 150 mm bei —115.3°.

<sup>2)</sup> Sie stellten ihr  $C_2H_6$  durch Elektrolyse von Natriumacetat-Lösung her. Hierbei entsteht auch (vergl. z. B. Petersen, Ph. Ch. 33, 110 [1900]) ein wenig  $C_2H_4$ , das etwas flüchtiger ist als  $C_2H_6$ .

<sup>3)</sup> B. 38, 2231 [1905]

<sup>4)</sup> A. 143, 124 [1867].

$4\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 = \text{SiH}_4 + 3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  umwandelt. Die entsprechenden  $\text{C}_3\text{H}_7$ -,  $\text{C}_4\text{H}_9$ - und  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ -Verbindungen verhalten sich ebenso<sup>1)</sup>.

Besonders bemerkenswert ist die Entstehung von  $\text{SiH}_4$  aus Disilan und Natrium; denn hier sind nicht so viele Zwischenreaktionen denkbar wie bei den chlorierten Hydriden. Man muß wohl annehmen, daß im  $\text{Si}_2\text{H}_6$  zunächst H durch Na ersetzt wird und daß der naszierende Wasserstoff einen Teil des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  zu  $\text{SiH}_4$  reduziert, während sich der Rest zu nichtflüchtigen Verbindungen kondensiert. Wie leicht  $\text{Si}_2\text{H}_6$  durch naszierenden Wasserstoff zu  $\text{SiH}_4$  zu reduzieren ist, zeigten uns bei anderer Gelegenheit zu beschreibende Versuche mit Gemischen von Silicium- und Borhydriden. Z. B. wird  $\text{Si}_2\text{H}_6$  in Gegenwart von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ -Gas, welches bei Zimmertemperatur langsam unter Freiwerden von Wasserstoff zerfällt, quantitativ zu  $\text{SiH}_4$  reduziert. Auf eine wesentliche Mitwirkung von Wasserstoff bei den heute besprochenen Reaktionen deutete auch der Umstand hin, daß sich überall, wo  $\text{SiH}_4$  entstanden war, eine gewisse Menge Wasserstoff unter den Reaktionsprodukten fand.

## 62. Alfred Stock und Friedrich Zeidler: Zur Kenntnis des Bormethyls und Boräthyls.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1920.)

$\text{B}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  wurden 1862 von Frankland beschrieben<sup>2)</sup>. Seitdem sind die beiden wegen ihrer Flüchtigkeit und Selbstentzündlichkeit schwierig zu behandelnden Verbindungen nicht wieder untersucht worden. Auf Grund ihrer Formeln hielt man es lange Zeit für selbstverständlich, daß der einfachste Borwasserstoff die Formel  $\text{BH}_3$  habe<sup>3)</sup>. Wie unsere Untersuchungen inzwischen zeigten<sup>4)</sup>, liegen die Dinge ganz anders: Die Chemie der Borhydride widerspricht allen Erwartungen; der einfachste von uns dargestellte und wahrscheinlich überhaupt der einfachste existenzfähige Borwasserstoff ist  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Es besteht hier also ein merkwürdiger Unterschied im Verbindungstypus zwischen dem einfachsten Hydrid und den einfachsten Alkylverbindungen, wie er sich bei keinem anderen Element findet. Man wird dabei an die Tatsache erinnert, daß freies  $\text{CH}_4$  nicht existiert, sondern sich, wo es zunächst wohl entsteht, sofort zu  $\text{C}_2\text{H}_6$

<sup>1)</sup> Taurke, B. 38, 1661 [1905].

<sup>2)</sup> A. 124, 129 [1862]. <sup>3)</sup> Vergl. B. 45, 3540 [1912].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 47, 3115 [1914] und die dort erwähnten früheren Mitteilungen.