

34. Alfred Stock und Carl Somieski: Siliciumwasserstoffe, XIII: Einige Reaktionen der Chlor-monesilane und des Disilans.

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

(Eingegangen am 2. Dezember 1922.)

Im Folgenden werden einige gelegentlich ausgeführte Versuche beschrieben, welche in unseren bisherigen Mitteilungen noch keinen Platz fanden.

1. Zerfall des Si_2H_6 in der Hitze.

Wir untersuchten, wieder unter Anwendung unseres Vakuum-Verfahrens¹⁾, die Zersetzung des Si_2H_6 bei allmählich gesteigerten Temperaturen. Das Gas wurde unter stark verminderter Druck durch ein 20 mm weites Glasrohr geleitet, dessen mittlerer Teil auf 30 cm Länge mit kleinen Glasringen gefüllt war und im Aluminiumblock erwärmt wurde. Auf der einen Seite des Rohres befand sich ein Vorratsgefäß für das verflüssigte Si_2H_6 , auf der anderen schlossen sich ein Quecksilber-Schwimmerventil, weiterhin die zur Kondensation und Fraktionierung der Reaktionsprodukte dienende Vakuum-Apparatur und die Luftpumpen an. Indem wir den Quecksilberstand in dem Ventil und die Temperatur des flüssigen Si_2H_6 (-105° bis -100°) entsprechend regelten, erreichten wir, daß das Si_2H_6 unter annähernd konstantem Druck von einigen mm durch das heiße Rohr strömte. Nach Beendigung eines Versuches wurde das unveränderte Si_2H_6 aus den Vorrägen in das Vorratsgefäß zurückdestilliert und für weitere Versuche verwendet.

Wir gingen von 190 ccm²⁾ reinstem Si_2H_6 aus, das in allen Fraktionen bei -60° genau 88.0 mm Tension besaß. Das Hindurchleiten durch das heiße Rohr erfolgte so langsam, daß es mehrere Stunden dauerte, bis alles Si_2H_6 aus dem Vorratsgefäß verdampft war.

Bei 150° , 200° , 250° , 300° Rohrtemperatur ließ sich keine Veränderung des Si_2H_6 feststellen. Bei 350° machte sich beginnende Zersetzung in einer unbedeutenden Tensionserhöhung der ersten Fraktion des Destillats bemerkbar. Bei 400° und 500° wurde die Zersetzung lebhaft.

Versuch bei 500° : 188.6 ccm Si_2H_6 in 4 Stdn. durch das Rohr geleitet. Reaktionsprodukte: 151.4 ccm H_2 ; 32.2 ccm SiH_4 ;

¹⁾ B. 54 (A), 142 [1921].

²⁾ Alle Gasvolumina auf 0° , 760 mm reduziert. Wie in unseren älteren Veröffentlichungen werden der leichteren stöchiometrischen Vergleichbarkeit halber auch die Mengen nichtgasförmiger Stoffe in ccm »Normalgase« angegeben.

116.2 ccm unverändertes Si_2H_6 ; im erhitzten Rohrteil dunkelbrauner Beschlag; flüchtige Hydride außer SiH_4 und Si_2H_6 nicht nachzuweisen. Der Beschlag bestand aus elementarem Silicium, wie folgende Rechnung beweist (Mengen in ccm »Normalgas« Si und H):

			ccm Si	ccm H
Angewandt:	188.6 ccm Si_2H_6	entsprechend	377.2	1131.6
Wiedergefunden:	151.4 » H_2	»	—	302.8
	32.2 » SiH_4	»	32.2	128.8
	116.2 » Si_2H_6	»	232.4	697.2
			Summe	264.6 1128.8

Die Summe der ccm H konnte ihrem Zustandekommen nach nur auf einige ccm genau sein. Es wurde also praktisch aller Wasserstoff des Si_2H_6 in Form von H_2 , SiH_4 und Si_2H_6 wiedergefunden; der Beschlag im Rohr mußte daher wasserstoff-frei sein.

Erhitzte man das Si_2H_6 nur auf 400°, so bildeten sich auch kleine Mengen höherer Siliciumhydride:

116.2 ccm Si_2H_6 in 5 Std. 2-mal durch das 400° warme Rohr geleitet; im übrigen wie vorher. An Flüchtigem entstanden 15.7 ccm H_2 und ein Hydridgemisch, in welchem nach dem Vakuum-Versfahren nachzuweisen waren: 31.3 ccm SiH_4 ; 77.4 ccm unverändertes Si_2H_6 ; 0.02 ccm (flüss.) Si_3H_8 (0°-Tension 93 mm statt 95 mm); 0.015 ccm (flüss.) eines Si-Hydrids von der 0°-Tension 6 mm, wohl größtenteils Si_4H_{10} (0°-Tension 7.8 mm).

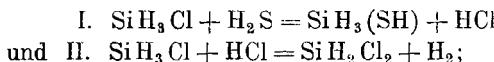
Si_2H_6 ist also recht wärmebeständig. Es erfährt bei nicht zu hoher Temperatur eine Zersetzung, welche an das »Kracken« der Kohlenwasserstoffe erinnert. Neben Silicium entstehen große Mengen SiH_4 , wohl auch hier, wie sonst in vielen Fällen, infolge der Reduktionswirkung, die der primär gebildete Wasserstoff auf noch unzersetztes Si_2H_6 ausübt. Die Menge der höheren Hydride ist zu klein, als daß diese sich praktisch so darstellen ließen. Bei stärkerer Erhitzung überwiegt die Spaltung des Si_2H_6 in Silicium und Wasserstoff.

2. Versuche zur Darstellung von CN- und S-Abkömmlingen des SiH_4 .

Aus Ag CN und SiH_4Cl war eine flüchtige Si-Cyanverbindung, deren Gewinnung wir anstrebten, nicht zu erhalten. 12.9 ccm SiH_3Cl und 3 g Ag CN (unter Lichtabschluß dargestellt, bei 60° im Hochvakuum getrocknet); nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur nur geringfügige Reaktion, etwas Wasserstoff-Entwicklung, Dunkelfärbung des Ag CN; nach 24-stündigem Erwärmen auf 150° war alles SiH_3Cl verschwunden und ein Si-freies Gas an seine Stelle getreten, das neben wenig Wasserstoff Cyanwasserstoff (etwa 5 ccm) und Cyan (15 1/2 ccm) enthielt.

Ag_2S (aus AgNO_3 -Lösung mit H_2S gefällt, im Hochvakuum bei 100° getrocknet) und SiH_3Cl reagierten weder bei gewöhnlicher, noch bei mäßig erhöhter Temperatur. Bei längerm Erhitzen auf 300° verschwand das SiH_3Cl ; es bildeten sich nichtflüchtige Si-Verbindungen, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Auch $\text{H}_2\text{S}^1)$ und SiH_3Cl wirkten bei Zimmertemperatur nicht aufeinander ein. Bei Gegenwart von AlCl_3 (im Vakuum frisch sublimiert) erfolgte langsame Reaktion. Sie verstärkte sich bei mehrtagigem Erwärmen auf 150° . Einer vorläufigen Untersuchung zufolge schienen (neben unverändertem SiH_3Cl und H_2S) Wasserstoff, SiH_2Cl_2 und eine schwefelhaltige flüchtige Si-Verbindung, also wohl $\text{SiH}_3(\text{SH})$ oder $(\text{SiH}_3)_2\text{S}$, entstanden zu sein, etwa nach Gleichungen wie:



HCl reagiert ja mit SiH_3Cl bei Gegenwart von AlCl_3 glatt nach $\text{II}^2)$. Die Reaktion, mit der wir uns leider nicht weiter beschäftigen konnten, verdiente eingehenderes Studium.

3. Einwirkung von Natrium-Amalgam auf SiH_2Cl_2 .

Wir hatten schon früher³⁾ über die Einwirkung von Alkalimetall (in Form der flüssigen Kalium-Natrium-Legierung oder von Natrium-Amalgam) auf SiH_3Cl und Si_2H_6 , sowie auch schon über einen ähnlichen Versuch mit SiH_2Cl_2 berichtet. Die genannten Si-Verbindungen gingen dabei teils in SiH_4 , teils in nichtflüchtige Substanzen (Brutto-Verhältnis Si:H wie 1:1 bis 1:1.5) über. Diesmal kam es vornehmlich darauf an, die festen Reaktionsprodukte zu untersuchen.

158.7 ccm ganz reines SiH_2Cl_2 wurden (Apparatur wie früher; l. c. S. 525) mit $\frac{1}{3}$ -proz. Natrium-Amalgam (364.1 mg Na in 8 ccm Hg gelöst) 5 Stdn. bei 21° geschüttelt. Die angewandte Na-Menge entsprach etwa 2 At. Na auf 1 Mol. SiH_2Cl_2 (ber. 330 mg Na), so daß alles Cl in NaCl verwandelt werden konnte. Das Amalgam hatte nun seine frühere Beweglichkeit verloren. Nach 14-tägigem

¹⁾ Aus Schwefeleisen und Salzsäure, im Vakuum fraktioniert destilliert; das reine trockne Gas hält sich über Quecksilber unverändert. Die folgenden, von uns bei zwei Fraktionen übereinstimmend gefundenen Tensionen weichen von den durch Steele und Mc Intosh angegebenen (Ph. Ch. 55, 136 [1906]; nur oberhalb -88° bestimmt) etwas ab:

-130°	-120°	-110°	-100°	-90°	-80°	-70°	-59.1°
3	7	20	54	117	247	440	778 mm.

²⁾ vergl. Stock und Somieski, B. 52, 697 [1919].

³⁾ B. 54, 524 [1921].

Stehten schied sich flüssiges Quecksilber von einem darauf schwimmenden, stark quecksilberhaltigen grauen Pulver. Nochmaliges längeres Schütteln bewirkte keine erkennbare Veränderung mehr.

Die wie früher vorgenommene Untersuchung der flüchtigen Reaktionsprodukte ergab 0.9 ccm H_2 und 46.1 ccm SiH_4 (Reinheit durch Tensionsmessungen und Bestimmung der mit Natronlauge entwickelten H_2 -Menge festgestellt); kein unzersetztes SiH_2Cl_2 mehr, auch keine neuen Si-Verbindungen (Si_2H_4 oder dergl.).

Der Si-haltige, mit viel freiem Quecksilber gemischte Rückstand gab an Benzol nichts ab. Mit Wasser befeuchtet, reagierte er schwach alkalisch und entwickelte Wasserstoff und Spuren selbstentzündlichen Gases (wohl SiH_4). In Natronlauge löste er sich schnell unter H_2 -Entwicklung und Hinterlassung des Quecksilbers. Seine Hauptmenge erhitzten wir 24 Std. im Hochvakuum auf 100°. Dabei destillierte im wesentlichen nur Quecksilber ab: bloß Spuren ($1/2$ ccm Gas) anderer Stoffe (Wasserstoff, flüchtige Si-Verbindungen) gingen fort. Zurück blieb eine nur noch sehr wenig Quecksilber, viel $NaCl$ enthaltende, feste, hellgelbe Substanz, die augenscheinlich noch mit dem ursprünglichen Produkt der Reaktion zwischen dem Amalgam und dem SiH_2Cl_2 identisch war. Sie gab die gleichen Reaktionen: mit kaltem Wasser schwach alkalische Reaktion und Wasserstoff-Entwicklung, mit heißem Wasser schnellere, mit Natronlauge augenblickliche Zersetzung und Lösung (Spuren Hg blieben übrig). Bei schwachem Erwärmen im Glühröhrchen bräunte sie sich und spaltete selbstentzündliches Gas (SiH_4) ab. An der Luft erhitzt, glühte sie auf und wurde weiß. Am charakteristischsten war ihr Verhalten, als sie im Dunkeln unter Salzsäure mit einigen $KMnO_4$ -Krystallen in Berührung gebracht wurde: Es trat starke weinrote Luminescenz auf. Dieselbe Reaktion beobachtete kürzlich Kautsky¹⁾), als er gewisse, durch Zersetzung von Calciumsilicid mit Salzsäure gewonnene Si-Verbindungen ebenso behandelte. Kautsky nimmt in diesen Verbindungen ein Radikal Si_2OH (Silical) an und meint — zweifellos mit Recht —, sie seien ungesättigt, vielleicht Abkömmlinge zweiwertigen Siliciums. Sie sind alle gelb bis braun, werden durch Alkali unter H_2 -Entwicklung in Silicat verwandelt und geben jene auffallende Luminescenz-Erscheinung, wenn sie mit $KMnO_4$, H_2O_2 u. dgl. rasch oxydiert werden. Augenscheinlich besteht Zusammenhang zwischen ihnen und unserem aus SiH_2Cl_2 und Na-Amalgam erhaltenen festen Produkt. Auch dieses ist gelb

¹⁾ Z. a. Ch. 117, 209 [1921].

(im gesamten »Rückstand« war es stark durch NaCl verdünnt und erschien darum heller). Allerdings kann es, seiner Entstehung nach, keinen Sauerstoff enthalten. Es ist als ein stark ungesättigtes, nichtflüchtiges (offenbar hochkondensiertes) Siliciumhydrid oder als ein Gemisch mehrerer solcher Hydride anzusehen. Die Bruttformel entsprach bei unserem Versuch etwa $\text{SiH}_{1.15}$ ¹⁾, wie nachstehende Rechnung zeigt (alles in ccm »Normalgas«):

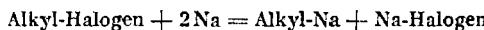
		Si	H
Angewandt:	158.7 ccm SiH_2Cl_2 entsprechend	158.7	317.1
Gefunden:	46.1 » SiH_4 »	46.1	184.4
	0.9 » H_2 »	—	1.8
		Summe	46.1 186.2
Also im festen Rückstand	112.6		131.2.

Die wesentlichen Produkte der Reaktion von SiH_2Cl_2 mit Na-Amalgam sind also SiH_4 und dieses wasserstoff-arme, ungesättigte, polymerisierte, gelbe Hydrid.

Es sei erwähnt, daß kürzlich Kipping und Sands²⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf $\text{SiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ebenfalls zu offenbar ungesättigten Verbindungen, mehreren isomeren $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$, gelangten.

Daß die Einwirkung von Alkalimetall auf halogeniertes Hydrid zu H-ärmeren und H-reicherem Hydriden führt, ist auch in der organischen Chemie nichts Ungewöhnliches. Schlubach und Goes³⁾ haben sich letzthin mit dieser Erscheinung eingehend beschäftigt und sie zur Deutung der Wurtz-Fittigschen Synthese herangezogen.

Sie sehen bei letzterer eine der ersten Stufen in dem Vorgang:



und erklären dadurch die oft zur Hauptreaktion werdenden Nebenreaktionen, welche bei diesen Synthesen auftreten; z. B. erinnern sie⁴⁾ daran, daß $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$ beim Erwärmen (mit Quecksilber) fast quantitativ in gleiche Teile C_2H_6 und C_2H_4 zerfällt, wobei das Natrium vom Quecksilber als Amalgam gelöst wird⁵⁾. Das vorübergehend auftretende freie Radikal C_2H_5 erreicht hier die Absättigung seiner freien Valenz nicht, wie sonst, durch Polymerisation, sondern durch Wanderung von Wasserstoff:



¹⁾ Bei dem früheren Versuch (B. 54, 530 [1921]) $\text{SiH}_{1.0}$.

²⁾ Soc. 119, 830 [1921].

³⁾ B. 55, 2889 [1922]. ⁴⁾ I. c., S. 2891.

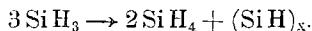
⁵⁾ Auch bei der Elektrolyse einer Lösung von $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$ in $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht ein hälfiges Gemisch von C_3H_6 und C_2H_4 ; vergl. F. Heim, Z. El. Ch. 28, 471 [1922].

Ähnlich läßt sich unser Versuch deuten:

- I. $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4 \text{Na} = \text{SiH}_2\text{Na}_2 + 2 \text{NaCl}$,
- II. $\text{SiH}_2\text{Na}_2 + \text{Quecksilber} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{Na-Amalgam}$,
- III. $3 \text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + 2(\text{SiH})_x$.

Wie leicht den Natriumalkylen entsprechende Si-Verbindungen entstehen müssen, zeigt die Reaktion des Si_2H_6 mit Na^1); sie kann nur mit der Substitution von H durch Na beginnen.

Bei der von uns früher untersuchten Reaktion zwischen SiH_2Cl und Na wäre Reaktion III zu formulieren:



Ganz so einfach spielen sich die Dinge in Wirklichkeit nicht ab: es treten Nebenreaktionen auf; die ungesättigten polymeren Si-Hydride, welche sich bilden, entsprechen nur im Grenzfalle der Formel $(\text{SiH})_x$ und sind manchmal etwas wasserstoff-reicher. Im ganzen stimmen aber die Beobachtungen zu den obigen Gleichungen, z. B. darin, daß bei der Einwirkung von Na auf SiH_3Cl ungefähr $\frac{2}{3}$ des angewandten Si, beim SiH_2Cl_2 ungefähr $\frac{1}{3}$, in SiH_4 übergeht.

35. G. Scheuing: Über die Benzilsäure-Umlagerung (I.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.].

(Eingegangen am 31. Oktober 1922.)

Da über den Verlauf der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure wenig Experimentalarbeiten vorliegen²⁾, habe ich es unternommen, diese Reaktion zu studieren. Meine Untersuchung ging von der Annahme aus, daß der blauviolette Farbstoff, der bei der Darstellung von Benzilsäure mit äthylalkoholischem Kali auftritt, ein Zwischenprodukt der Umwandlung darstelle. Das hat sich als ein Irrtum erwiesen. Dafür hat die Arbeit aber in anderer Hinsicht Erfolg gehabt.

Alle Versuche³⁾, die Benzilsäure-Umlagerung zu formulieren, nehmen als erste Stufe derselben die Aufrichtung einer oder beider Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff durch

¹⁾ I. c., S. 527.

²⁾ Montagne, R. 21, 6 [1902]; Lachman, Am. Soc. 44, 330 [1922].

³⁾ Erlenmeyer jun., A. 316, 83 [1901]; Tiffeneau, Rev. gén. 1907, 585; Schröter, B. 42, 2344 [1909]; Nicolet und Pelc, Am. Soc. 43, 935 [1921]; Michael, Am. Soc. 42, 812 [1920]; Hoogewerff und van Dorp, R. 9, 225 [1890]; Lachman, I. c.