

0.2461 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei  $18^{\circ}$   $\alpha = +0.62^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D^{18} = +25.19^{\circ}.$$

Das *l*- $\gamma$ -Truxillanilidsäure-chlorid (Darst. s. o.) bildet schneeweiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $164^{\circ}$  (unt. Zers.).

0.2728 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei  $19^{\circ}$   $\alpha = -0.26^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D^{19} = -9.53^{\circ}.$$

Das Chlorid, in Benzol gelöst und mit Anilin versetzt, lieferte das racemische  $\gamma$ -Dianilid vom Schmp.  $267.5^{\circ}$ , wie durch die Mischprobe und die fehlende Drehung bewiesen wurde.

Behandelt man das *d*-Chlorid in Benzol mit Ammoniak, wie oben angegeben, so erhält man das *d*- $\gamma$ -Truxillanilidsäure-amid, das aus Eisessig und Wasser umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp.  $253^{\circ}$  bildet.

0.1556 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei  $19^{\circ}$   $\alpha = +0.554^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D^{19} = +35.6^{\circ}.$$

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften der optisch inaktiven und aktiven  $\gamma$ -Anilidsäuren und ihrer Derivate zusammengestellt.

	Schmp.	Spez. Drehung $[\alpha]_D$
<i>d, l</i> - $\gamma$ -Truxillanilidsäure . . . . .	228 $^{\circ}$	—
» » -chlorid . . . . .	156 $^{\circ}$ (unt. Zers.)	—
» » -methylester . . . . .	184 $^{\circ}$	—
» » -äthylester . . . . .	202 $^{\circ}$	—
» » -amid . . . . .	255 $^{\circ}$	—
<i>d</i> - $\gamma$ -Truxillanilidsäure . . . . .	228 $^{\circ}$	+ 48.73 $^{\circ}$ (bei 21 $^{\circ}$ )
» » -äthylester . . . . .	206 $^{\circ}$	+ 25.19 $^{\circ}$ (bei 18 $^{\circ}$ )
» » -amid . . . . .	253 $^{\circ}$	+ 35.6 $^{\circ}$ (bei 19 $^{\circ}$ )
<i>l</i> - $\gamma$ -Truxillanilidsäure . . . . .	228 $^{\circ}$	— 49.54 $^{\circ}$ (bei 23 $^{\circ}$ )
» » -methylester . . . . .	202 $^{\circ}$	— 38.55 $^{\circ}$ (bei 18 $^{\circ}$ )
» » -chlorid . . . . .	164 $^{\circ}$	— 9.53 $^{\circ}$ (bei 19 $^{\circ}$ )
$\gamma$ -Truxillsäure-dianilid . . . . .	267.5 $^{\circ}$	—

Rostock, im April 1923.

## 256. Alfred Stock, Paul Stiebeler und Friedrich Zeidler: Siliciumwasserstoffe, XVI.: Die höheren Siliciumhydride.

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

(Eingegangen am 17. Mai 1923.)

Vor längerer Zeit zeigten wir<sup>1)</sup>, daß sich bei der Zersetzung des aus Siliciumdioxid und Magnesium dargestellten »Magnesiumsilicides« mit Säure eine ganze Reihe von Siliciumwasserstoffen bildet:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  und noch einige weniger flüchtige Hydride. Von den letzteren stand uns damals zu wenig zur Verfügung, als daß wir sie näher untersuchen konnten. Wir vermuteten, daß es sich um die nächsten beiden Homologen,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ , handelte.

Warum und wie bei der genannten Reaktion so viele Hydride entstehen, ist noch ebenso wenig geklärt wie der Charakter des Ausgangsmaterials, des »Magnesiumsilicides«, das ja diesen Namen eigentlich nicht verdient.

<sup>1)</sup> Stock und Somieski, B. 49, 111 [1916].

Denn es ist kein wahres Magnesiumsilicid nach Art des  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (nach den neueren Autoren die einzige wirkliche Verbindung zwischen Magnesium und Silicium), sondern enthält außer Magnesium und Silicium noch Sauerstoff und vielleicht neben wahren Silicid, neben Magnesiumoxyd und Magnesiumsilicat auch »Hyposilicate«, die bei der Zersetzung durch die Säure eine Rolle spielen könnten. Die Säure-Reaktion führt außer zu den flüchtigen Hydriden auch zu nicht-flüchtigen Stoffen, die Si-H-Bindungen enthalten. So tritt dabei polymeres Dioxo-disiloxan,  $[\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O}$ , in großer Menge auf. Nach Schwarz und Konrad<sup>2)</sup> läßt sich, wenn man statt wäßriger Salzsäure alkoholische verwendet, ein merkwürdiges Zwischenprodukt, das Magnesiumsalz,  $\text{SiH}_2(\text{MgOH})_2$ , erhalten.

Allerdings wäre es nicht ausgeschlossen, daß auch schon die Einwirkung der Säure auf wahres Magnesiumsilicid verschiedene Hydride liefert. Entsteht doch nach Schenck, Giesen und Walter<sup>3)</sup> auch bei der Säure-Zersetzung des Eisencarbides  $\text{Fe}_3\text{C}$  eine Fülle von Hydriden (Propylen, Butylen, Amylen, Hexen, Octen, Methan, Äthylen und Äthan).

Bei häufigen Darstellungen von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  hatten wir im Laufe der Jahre beinahe 20 ccm der dabei nebenher entstehenden flüssigen, selbstentzündlichen Siliciumhydride,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  usw., gesammelt. Wir hoben das Gemisch unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett<sup>4)</sup>, und zwar fast die ganze Zeit über im Dunkeln, auf und führten es nun in die Vakuum-Apparatur<sup>5)</sup> über, um es nach dem Vakuum-Verfahren zu untersuchen.

### 1. Das Hydrid-Gemisch und seine Zerlegung.

Die Hydride hatten sich bei dem jahrelangen Stehen unter Lichtabschluß kaum verändert. 2½ ccm Wasserstoff waren entstanden. Eine orientierende fraktionierte Destillation der farblosen Flüssigkeit ergab etwas Hydrid von größerer Flüchtigkeit als  $\text{Si}_3\text{H}_8$  ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), sehr viel von der 0°-Tension 94 mm ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ), beinahe ebenso viel von der 0°-Tension 8 mm ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ) und eine kleinere Menge weiterer Hydride von 1 mm und weniger 0°-Tension.

Wir unterwarfen das Gemenge der Vakuum-Destillation mit fraktionierter Kondensation. Die Temperatur des Destillationsgutes wurde sehr langsam von  $-120^\circ$  bis  $0^\circ$  gesteigert; vier Vorlagen hatten  $-20^\circ$ ,  $-70^\circ$ ,  $-120^\circ$ ,  $-185^\circ$  (flüssige Luft). Es kondensierten sich folgende Fraktionen: bei  $-185^\circ$  0.5 ccm fast einheitliches  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (I); bei  $-120^\circ$  10.1 ccm, hauptsächlich  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (II); bei  $-70^\circ$  7.7 ccm, im wesentlichen  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  (III); bei  $-20^\circ$  1.5 ccm von der 0°-Tension 1½ mm (IV). Im Destillationsgefäße blieben etwa 1½ ccm einer farblosen Flüssigkeit (V), die erst bei Zimmertemperatur zu destillieren war. Aus I isolierten wir 119 ccm<sup>6)</sup> (gasförmig) reines  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .

### 2. Die $\text{Si}_3\text{H}_8$ -Fraktion (II)<sup>7)</sup>.

Isolierung und Reinigung des  $\text{Si}_3\text{H}_8$  erfolgten durch fraktionierte Kondensation. Erste Destillation: Destillationsgefäß (D) anfangs auf  $-70^\circ$ , sehr langsam bis auf  $-55^\circ$  erwärmt; Vorlage I  $-115^\circ$ , II  $-185^\circ$ . In

<sup>2)</sup> B. 55, 3242 [1922].      <sup>3)</sup> Z. a. Ch. 127, 101 [1923].

<sup>4)</sup> In der B. 50, 1006 [1917] (Figur 3) abgebildeten Apparatur.

<sup>5)</sup> vergl. B. 54, (A) 142 [1921].

<sup>6)</sup> Alle Gasvolumina sind auf  $0^\circ$  und 760 mm reduziert.

<sup>7)</sup> Ergänzung unserer früheren Mitteilungen über  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , B. 49, 151 [1916].

D kleiner Rückstand, 0°-Tension 15 mm; in II 0.06 ccm Kondensat, 0°-Tension 173 mm; in I die Hauptmenge, schon ziemlich reines  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (0°-Tensionen nach Fraktionierung 96—93 mm). Dieses  $\text{Si}_3\text{H}_8$  wurde durch nochmaliges Fraktionieren weiter gereinigt: Destillationsgefäß —70°, Vorlagen —55° (I) und —185° (II). In I nur 0.17 ccm, 0°-Tension 85.5 mm; in II 9.7 ccm praktisch reines  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (0°-Tensionen von 6 Fraktionen: 95.0, 95.0, 94.2, 94.1, 94.2, 94.0 mm).

Für die Bestimmung der folgenden Konstanten destillierten wir aus diesem Präparate Mittelfractionen heraus.

Dampfdichte (Messung bei 18°; 113 mm): 1 ccm (0°; 760 mm) wog 4.15 mg (ber. 4.148 mg).

Flüssigkeitsdichte bei 0°: 0.743 (0.568 ccm wogen 0.4222 g).

Schmelzpunkte von vier Fraktionen (Temperaturmessung mit  $\text{PH}_3$ -Tensions-thermometer): —117.3°, —117.5°, —117.5°, —117.4°.

Tensionen (bei 3 Fraktionen praktisch übereinstimmend; mm Quecksilber von Zimmertemperatur):

— 70.0°	— 60.0°	— 50.0°	— 40.0°	— 31.0°	— 20.0°	— 10.0°	0°
1.0	2.1	4.6	9	17	32	57	94.2 mm
	+ 10.0°	+ 20.0°	+ 30.0°	+ 40.0°	+ 53.2°		
	150	229	340	488	766 mm		

Die Messungen wichen von den früher mitgeteilten (a. a. O., S.152) nur unwesentlich ab. Tensionsgleichung<sup>8)</sup>:  $\log p = -1713.6 \cdot 1/T + 1.75 \log T - 0.004750 T + 5.2382$ .

$\text{Si}_3\text{H}_8$  ist recht beständig. Die 0°-Tension einer reinen Probe war nach mehreren Tagen noch genau 94.2 mm. Sie stieg nur auf 95.8 mm, nachdem das Präparat monatelang im Tageslichte gestanden hatte.

Über die bemerkenswerte Reaktion zwischen  $\text{Si}_3\text{H}_8$  und  $\text{CHCl}_3$  berichteten wir schon<sup>9)</sup>. Sie erfolgt unter Explosion, bleibt bei Ausschluß von Luft und Sauerstoff aus und läßt sich durch etwas Aluminiumchlorid mit mäßiger Geschwindigkeit in Gang bringen. Sie besteht dann in einem glatten Austausche von Chlor und Wasserstoff zwischen der Kohlenstoffverbindung und dem Silan.

### 3. Die $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ -Fraktion (III)<sup>10)</sup>.

Einheitliches Tetrasilan wurde durch mehrfach wiederholtes, fraktioniertes Destillieren und Kondensieren gewonnen. Destillationsgefäß —70° bis —30°; 1. Vorlage (in der sich das von einer Fraktionierung zur andren schnell reiner werdende  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  kondensierte) —60°; 2. Vorlage in flüssiger Luft. Wir erhielten schließlich ein Präparat, welches nach nochmaliger fraktionierter Destillation (17 Fraktionen) nachstehende 0°-Tensionen aufwies:

Fraktion 1 8.2 mm, Fraktionen 2 bis 16 8.0 mm, Fraktion 17 5.2 mm.

Für die folgende Messung der Tensionen wurden die Mittelfractionen vereinigt und noch einmal in zwei Fraktionen (A und B) zerlegt.

	—40.0°	—31.0°	—20.0°	0°	+10.0°	+19.3°	+29.6°	+39.5°	+50.0°
A.	0.5	1.1	2.5	8.1*	15.2	27.0	42.7	68.5	105 mm
B.	0.5	1.1	2.1	8.1	15.2	26.9	43.1	68.6	107 mm
	+ 60.0°	+ 70.0°	+ 80.0°	+ 90.0°	+100.2°	+100.3°			
A.	157*	226	319	441	599*	—			
B.	158	226	320	441	—		601 mm		

<sup>8)</sup> Wintgen, B. 52, 727 [1919].

<sup>9)</sup> Stock und Stiebeler, B. 56, 1087 [1923].

<sup>10)</sup> vergl. B. 49, 153 [1916]. Unsere damals mit sehr wenig Material gewonnenen Ergebnisse werden hier vervollständigt.

Diesen Zahlen zufolge handelt es sich hier um ein einheitliches Hydrid, nicht etwa um ein Gemisch isomerer Tetrasilane.

Tensionsgleichung (aus den durch • bezeichneten drei Tensionen berechnet)  
 $\log p = -2247.3 \cdot 1/T + 1.75 \log T - 0.057617 T + 6.4472$ .

Hiernach siedet  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  unter 760 mm Druck bei  $109^\circ$ .

Flüssigkeitsdichte bei  $0^\circ$ : 0.825 (0.132 ccm wogen 0.1089 g)

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.1096 g Sbst., gelöst in 13.07 g Benzol;  $0.330^\circ$  Gefrierpunkts-Erniedrigung. Mol.-Gew. gef. 129.6, ber. für  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  123.3.

Auch  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ist noch ziemlich beständig. Es zersetzt sich aber im Tageslichte merklich schneller als  $\text{Si}_3\text{H}_8$ : aus 5 ccm  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  entstanden im Laufe einiger Monate 0.1 ccm Wasserstoff, 0.8 ccm (gasförmig)  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , sowie eine deutlich nachweisbare kleine Menge  $\text{Si}_3\text{H}_8$ .

Eine ähnliche, doch viel schnellere Zersetzung erfuhr  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  unter der Einwirkung von Natrium-amalgam. Die Reaktion erinnerte an die Bildung von Wasserstoff und  $\text{SiH}_4$  aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und Amalgam<sup>11)</sup>. 0.3186 g einheitliches  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  wurden 48 Stdn. mit einer Lösung von 1 g Natrium in 100 g Quecksilber geschüttelt. Im Reaktionsgefäße befanden sich nun dunkle feste Ausscheidungen, vereinzelte, gelbe, durchsichtige, nichtflüchtige Beschläge und an flüchtigen Stoffen (nach dem Vakuum-Verfahren getrennt<sup>12)</sup>): a) 1.1 ccm Wasserstoff. b) 23.0 ccm  $\text{SiH}_4$ . c) 11.9 ccm  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . d) 21.3 ccm (gasförmig)<sup>13)</sup>  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (Schmp.  $-117.9^\circ$ ;  $0^\circ$ -Tension 94 mm). e) 0.0234 g unverändertes  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  (Tension bei  $0^\circ$  8 mm, bei  $20^\circ$  26 mm; entwickelte mit 10-proz. Ammoniak 55.4 ccm Wasserstoff; nach der Gleichung  $\text{Si}_4\text{H}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{SiO}_2 + 13\text{H}_2$  berechneten sich 55.3 ccm). f) 0.0324 g eines schwerer flüchtigen Hydrid-Gemisches;  $0^\circ$ -Tension 3 mm; beim Stehen in leichter flüchtige und nicht mehr flüchtige Produkte zerfallend; wohl in der Hauptsache Penta- und Hexasilan (vergl. Abschnitt 4); das Gewicht entsprach 4.7 ccm (gasförmig)  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  (so in die folgende Bilanz eingestellt).

Die Brutto-Zusammensetzung der im Reaktionsgefäße gebliebenen nicht-flüchtigen Produkte ergab sich zu  $\text{SiH}_{1.8}$ :

An der Reaktion beteiligt: 0.3186 g (angewandt)  $- 0.0234$  g (unverändert wiedergefunden)  $= 0.2952$  g entspr. 53.7 ccm  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ .

Reagiert hatten 53.7 ccm $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ entsprechend 214.8 ccm Si    537 ccm H			
Im Flüchtigen gefunden: 1.1 ccm $\text{H}_2$ entspr.    —    »    »    2.2    »    »			
23.0    » $\text{SiH}_4$	»	23.0    »    »	92.0    »    »
11.9    » $\text{Si}_2\text{H}_6$	»	23.8    »    »	71.4    »    »
21.3    » $\text{Si}_3\text{H}_8$	»	63.9    »    »	170.4    »    »
4.7    » $\text{Si}_5\text{H}_{12}$	»	23.5    »    »	56.4    »    »
<hr/>			
zusammen: 134.2 ccm Si    392.4 ccm H			
<hr/>			
also im Rückstand: 80.6 ccm Si    144.6 ccm H			
entspr. $\text{SiH}_{1.8}$ .			

Diese sich bei der Einwirkung des Amalgams vollziehende Zertrümmerung des  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ -Moleküls, wobei kleinere Bruchstücke und offenbar aus solchen aufgebaute größere, z.T. »ungesättigte« Moleküle auftraten, war in ihrem Verlaufe wenig klar. Sie verdiente Beachtung, weil sie die Um-

<sup>11)</sup> Stock und Somieski, B. 54, 527 [1921] Die dort beschriebene Apparatur und Arbeitsweise verwendeten wir auch hier.

<sup>12)</sup> Destillationsgefäß  $-125^\circ$  bis  $-60^\circ$ ; Vorlagen  $-90^\circ$ ,  $-130^\circ$ ,  $-195^\circ$  (durch Einleiten von Wasserstoff gekühlte flüssige Luft; hier kondensierten sich  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).

<sup>13)</sup> Der besseren stöchiometrischen Vergleichbarkeit halber werden hier auch nicht gasförmige Stoffe als »Normalgas« behandelt.

wandlung eines Siliciumhydrides in niedrigere und höhere Homologe gestattet und weil sie zeigte, wie leicht die verschiedenen Hydride ineinander übergehen können.

Das reine  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  schmolz bei etwa  $-90^\circ$ . Die Selbstzersetzung des Hydrides gab sich schon in ihren ersten Anfängen durch deutliches Sinken des Schmelzpunktes zu erkennen. Gegenüber Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff verhielt sich  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ähnlich wie  $\text{Si}_3\text{H}_8$ .

#### 4. Fraktion IV des Destillates.

Ein verwickeltes Gemisch. Die vorläufige Fraktionierung verlief folgendermaßen:

Fraktion	Destillations-temperatur	Volumen (flüssig)	0°-Tension
1	$-10^\circ$	0.08 ccm	1.8 mm
2	$-10^\circ$	0.09 »	1.8 »
3	$-9.5^\circ$	0.09 »	1.2 »
4	$-9^\circ$	0.08 »	0.8 »
5	$-8^\circ$	0.16 »	0.8 »
6	$-8^\circ$	0.27 »	1.0 »
7	$-7^\circ$	0.24 »	0.7 »
8	$-7^\circ$	0.24 »	0.6 »
9	$-7^\circ$	0.03 »	0.6 »
10	Zimmertemperatur	0.22 »	0.2 »

Die Substanz blieb längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sie enthielt, als wir ihre Untersuchung nach mehreren Monaten wieder aufnahmen, flüchtigere Bestandteile (darunter 1.4 ccm  $\text{SiH}_4$  und 7.7 ccm  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), hatte sich also erheblich zersetzt. Nach Abdestillieren alles Flüchtigeren unterwarfen wir die Hauptmenge einer neuen Fraktionierung (Badtemperatur  $-50^\circ$  bis  $0^\circ$ : 30 Fraktionen von je 0.05 ccm) und fanden folgende Tensionen:

Fraktion	1—5	6	7	8	9	10—29	30
Tension bei $0^\circ$	$>2$ mm	1.8	1.5	1.5	1.5	1.0—0.9	0.8 mm
» » $10^\circ$	$>3$ »	2.5	2.2	2.2	2.1	1.9—1.1	1.1 »

Auf diese kleinen Tensionsunterschiede ließ sich die Scheidung nicht mehr gründen. Versuche, nach den Schmelzpunkten<sup>14)</sup> zu fraktionieren, führten ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis, zumal wir leider die Hauptmenge unseres kleinen Substanzvorrates durch Springen eines Gefäßes verloren. Die einzelnen Fraktionen des Gemisches schmolzen (Temperatur des beginnenden Schmelzens) ursprünglich zwischen  $-87.3^\circ$  und  $-79^\circ$ . Nach mühevoller fraktioniertem Destillieren erhielten wir eine Fraktion, bei der die Schmelzpunkte der Teilfraktionen zwischen  $-80.9^\circ$  und

<sup>14)</sup> Die Schmelzpunkts-Bestimmung geschah (bei tensionsthermometrischer Temperaturmessung) nach dem Vakuum-Verfahren (B. 50, 156 [1917]), dessen Genauigkeit und Fehlermöglichkeiten wir bei dieser Gelegenheit eingehend prüften. Vor allem kommt es auf gutes Rühren des Kühlbades an. Ist die Badflüssigkeit zähe, so kalten sich beim Ansteigen der Temperatur leicht kältere Teile zwischen Schmelzpunkts- und Thermometer-Rohr, falls diese zu dicht nebeneinander stehen. Das muß also vermieden werden. Verhältnismäßig wenig wird die Schmelzpunkts-Bestimmung durch die Wandstärke des Schmelzpunkts-Rohres beeinflusst. Dagegen ist wichtig, daß der bewegliche Glaskörper nicht zu warm und nicht zu kalt ist, wenn man ihn auf den Ring der erstarrten Substanz sinken läßt. Im ersten Falle kann er sich durch die Substanz hindurchschmelzen, ehe deren Schmelzpunkt erreicht ist, im zweiten den Beginn des Schmelzens verzögern.

—77.8° lagen. Ihr durchschnittliches Molekulargewicht war 169 (0.1786 g Subst., 17.55 g Benzol, 0.307° Gefrierpunkts-Erniedrigung); für  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  berechnete sich 154, für  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  184. 3.5 ccm der benzolischen Lösung lieferten, mit Natronlauge zersetzt, 73.0 ccm Wasserstoff und 63.6 mg  $\text{SiO}_2$ , entspr. 29.8 mg Si, während 72.6 ccm Wasserstoff und 28.7 mg Silicium zu erwarten waren, wenn die Substanz aus  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  bestanden hätte ( $\text{Si}_5\text{H}_{12} + 10\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O} = 5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 16\text{H}_2$ ). Die Analyse bewies, daß hier »gesättigte« Siliciumwasserstoffe vorlagen; die Molekulargewichts-Bestimmung, daß es sich um ein etwa hälftiges Gemisch von  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  handelte. Es bestand aus mehr als zwei Verbindungen. Darüber ließ der Gang der beim Fraktionieren beobachteten Tensionen und Schmelzpunkte keinen Zweifel. Wir hatten es hier offenbar mit isomeren Formen des Penta- und Hexasilans zu tun, deren ja die Theorie, wie bei den Pentanen und Hexanen, mehrere voraussehen läßt.

Das  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ - und  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ -Gemisch war viel unbeständiger als  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ; und zwar erwies sich die Selbstzersetzung als ausgesprochene Lichtreaktion. Die anfangs 1 mm betragende 0°-Tension stieg nach 2-tägigem Aufbewahren im zerstreuten Tageslichte auf 4 mm, nach weiteren 12 Stdn. auf 6½ mm. Sie war, nachdem das Gefäß ins Dunkle gebracht worden war, nach 5 Tagen noch 6½ mm und erhöhte sich in ½ Jahre nur auf 12 mm. Die Substanz enthielt danach nur Spuren von Wasserstoff und flüchtigen Hydriden und bestand zum allergrößten Teile noch aus Hydrid von der 10°-Tension 2 mm und dem Schmp. —77°. Wir setzten sie jetzt nach Entfernen des Flüchtigeren hellem Tageslichte aus: die Zersetzung vollzog sich sofort wieder schneller; 0°-Tension nach ½ Tag 4½ mm, nach 3 Wochen 83 mm, nach einer weiteren Woche 104 mm.

##### 5. Die schwerst-flüchtige Fraktion (V).

Sie zersetzte sich noch leichter. Ursprünglich kann sie, wie aus den unten beschriebenen Beobachtungen hervorging, von Fraktion IV nicht wesentlich verschieden gewesen sein und dürfte hauptsächlich aus Hexasilan bestanden haben. Damals farblos, hatte sie sich nach mehrmonatigem Stehen im Tageslichte gelblich gefärbt und enthielt nun eine große Menge flüchtiger Hydride. Wir destillierten diese ab und untersuchten sie in gewohnter Weise durch fraktionierte Kondensation usw. Es hinterblieb ein nichtflüchtiger, zäher, gelber Rückstand, der allmählich unter Abgabe noch weiterer kleiner Mengen flüchtiger Hydride fest wurde. Von ihm berichtet Abschnitt 6.

Die flüchtigen Produkte erwiesen sich als ein ähnliches Hydrid-Gemisch wie das aus »Magnesiumsilicid« und Säure entstandene. Wir schieden es in 21½ ccm  $\text{SiH}_4$ , 47 ccm  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 0.3—0.4 ccm (flüss.)  $\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{Si}_4\text{H}_{10}$  und 0.7 ccm einer Fraktion von sehr kleiner Tension. Diese Fraktion enthielt augenscheinlich noch einen erheblichen Teil der ursprünglichen unzersetzten Substanz. Sie war der in Abschnitt 4 behandelten wesensgleich und bestand wie jene aus Penta- und Hexasilan. Durch Fraktionieren ließ sie sich nicht mehr in einheitliche Bestandteile trennen. Die Schmelzpunkte der Fraktionen lagen zwischen —80° und —77° und änderten sich kaum, wenn der Substanz etwas von den ähnlich schmelzenden, in Abschnitt 4 beschriebenen Gemischen hinzugefügt wurde. Das durchschnittliche Molekulargewicht ergab sich zu 163.5 (0.2248 g Subst., 21.24 g Benzol, 0.330° Gefrierpunkts-Erniedrigung); ber. für  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  154, für  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  184. Mit 30-proz.

Natronlauge zersetzt, lieferten 0.07355 g Subst. 172.8 ccm Wasserstoff; ber. für  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  171.9 ccm, für  $\text{Si}_5\text{H}_{14}$  170.4 ccm. Es handelte sich auch hier um »gesättigte« Siliciumwasserstoffe, für welche die allgemeine Hydrolyse-Gleichung lautet:  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + 2n\text{H}_2\text{O} = n\text{SiO}_2 + (3n+1)\text{H}_2$ .

#### 6. Die festen gelben Hydride.

(Von **Hrn.** Wolfhart Siecke experimentell bearbeitet.)

Sie entstanden langsam, im Laufe von Monaten, unter gleichzeitiger Bildung gesättigter flüchtigerer Hydride ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  usw.), wenn die wenigst flüchtigen Anteile des aus »Magnesiumsilicid« und Säure dargestellten Hydrid-Gemisches (Penta-, Hexasilan) bei Zimmertemperatur im Tageslichte aufgehoben wurden. Die Reaktion verlief langsamer, sobald die Hydride durch die beständigen niedrigeren Hydride ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ) verdünnt waren; im Dunkeln schien sie überhaupt nicht stattzufinden. Dies war aus der außerordentlich geringen Zersetzung zu schließen, welche unser ursprüngliches Hydrid-Gemisch trotz jahrelangen Aufbewahrens erfahren hatte (vergl. Abschnitt 1).

Schon aus der Bildungsweise folgte, daß die gelben Stoffe weniger Wasserstoff enthielten als die Ausgangs-Hydride, daß sie im Vergleich zu den Silanen  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  wasserstoff-ungesättigt waren. Wenn z. B.  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , niedrigere gesättigte Hydride,  $\text{SiH}_4$  usw., abspaltete, mußte natürlich der Rückstand verhältnismäßig siliciumreicher werden.

Ließ man der Reaktion genügend lange Zeit und destillierte die flüchtigen Produkte zeitweise ab, so bildete der Rückstand schließlich eine harte und spröde, gelb-durchsichtige, vielfach zersplitterte Masse. Bei flüchtiger Betrachtung machte sie den Eindruck von Krystallen. In Wahrheit war sie sicher amorph; sie wirkte nicht auf das polarisierte Licht; Bruchstücke zeigten muschelige Flächen. Von Wasser wurde sie in der Kälte nicht verändert, von den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht gelöst, von Alkalilauge, wie alle Siliciumhydride, schon ohne Erwärmen zu Silicat und Wasserstoff zersetzt. Sie war nicht einheitlich: bei weiterem Stehen im Vakuum spaltete sie noch dauernd kleine Mengen flüchtiger, selbst-entzündlicher Hydride ab, dabei selbst immer wasserstoff-ärmer werdend. Die Bruttoformeln dreier von uns analysierter, verschieden alter, sich äußerlich gleichender Proben waren  $\text{SiH}_{1.22}$ ,  $\text{SiH}_{1.13}$  und  $\text{SiH}_{1.12}$  (s. unten). Die Zusammensetzung strebte also etwa der Grenzformel  $[\text{SiH}]_x$  zu. Ähnliche »ungesättigte«, gelbe, feste Siliciumhydride bilden sich auch auf manche andre Weise. Wir erwähnten oben (Abschnitt 3), daß wir bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ungesättigte Hydride in Form gelber, nichtflüchtiger Beschläge beobachteten. Vor kurzem<sup>15)</sup> berichteten wir über die Entstehung wasserstoff-ärmer, ungesättigter, gelber Hydride (Bruttoformel  $\text{SiH}_{1.15}$ ) aus  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und Amalgam. Mit ihnen hatten die hier beschriebenen Substanzen große Ähnlichkeit<sup>16)</sup>. Dasselbe gilt für das Siliciumhydrid, das Bradley<sup>17)</sup> aus  $\text{CaSi}_2$  und Säure bekam, als gelbe krystallinische Substanz beschrieb und für polymeres  $\text{Si}_2\text{H}_2$  hielt. Seine

<sup>15)</sup> Stock und Somieski, B. 56, 251 [1923].

<sup>16)</sup> Sie zeigten aber, im Gegensatz zu jenen, keine Luminescenz bei der Oxydation mit Salzsäure und Permanganat (a. a. O., S. 250). Dagegen fluorescierten sie schwach bei ultravioletter Bestrahlung.

<sup>17)</sup> Chem. News 82, 150 [1900]; vergl. auch Wöhler und Müller, Z. a. Ch., 120, 67 [1922].

Annahme, daß es sich um einen krystallisierten Stoff handelte, beruhte wohl auf einem Irrtume; auch unser Hydrid konnte man, wie erwähnt, zunächst für krystallinisch halten. Hier sind auch die ungesättigten, gelben, etwas wasserstoff-reicheren Hydride ( $\text{SiH}_{1.4}$  bis  $\text{SiH}_{1.6}$ ) Ogiers<sup>18)</sup> zu nennen, die sich aus  $\text{SiH}_4$  durch dunkle elektrische Entladung als gelbe Beschläge bildeten.

Wir analysierten unsere Präparate auf zweierlei Weise: a) durch Erhitzen im Vakuum (Spaltung in Silicium und Wasserstoff), b) durch Zersetzen mit Natronlauge (Bildung von Silicat und Wasserstoff).

a) 0.0596 g Hydrid wurde im Porzellanschiffchen in einem längeren Quarzrohre allmählich stärker, zuletzt 1 Stde. auf  $1000^\circ$  erhitzt. Das Gas, welches sich von  $140^\circ$  an entwickelte, durchstrich ein dauernd auf  $1000^\circ$  gehaltenes, 25 cm langes Stück des Quarzrohres und weiterhin eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage, ehe es abgepumpt und gemessen wurde. Es bestand aus Wasserstoff, dem Spuren Siliciumwasserstoffe beigemengt waren. Diese zersetzten sich in dem  $1000^\circ$  warmen Rohrstücke vollständig in Wasserstoff und einen dünnen Siliciumspiegel. In der Vorlage kondensierte sich nichts. Der abgepumpte Wasserstoff erwies sich als völlig rein (Prüfung durch Funken und durch Verpuffen mit Sauerstoff). Wir fanden 27.5 ccm = 0.00247 g Wasserstoff, entspr. 4.15% H und 95.85% Si; Bruttoformel:  $\text{SiH}_{1.32}$ . Im Schiffchen blieb 0.0570 g Rückstand. Er war reines Silicium, denn er gab, im evakuierten Einschlußrohre mit einigen ccm 5-proz. Natronlauge behandelt, wobei er sich nach kurzem Erwärmen klar löste, 90.8 ccm Wasserstoff, fast genau die Menge (90.3 ccm), die sich nach der Gleichung  $\text{Si} + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2$  berechnete<sup>19)</sup>.

b) 0.0126 g Hydrid (dasselbe Präparat, aber nach längerer Aufbewahrung im Vakuum) wurde im Einschlußrohre mit entlüfteter 5-proz. Natronlauge zersetzt. Es löste sich schon in der Kälte glatt. Dabei entstanden 83.0 ccm = 0.00747 g Wasserstoff. Die Analyse der Lösung ergab 0.0869 g  $\text{SiO}_2$ , entspr. 0.04078 g Si, d. i. 95.7% Si. Diese Siliciummenge mußte bei der Hydrolyse 0.00581 g Wasserstoff entwickelt haben. Das von uns gefundene Wasserstoff-Mehr, 0.00166 g, d. h. 3.9% des angewandten Hydrides, war also an Silicium gebundener Wasserstoff gewesen. Bruttoformel:  $\text{SiH}_{1.13}$ . — Bei einem andren Präparate ergab die Wasserstoff-Bestimmung nach dem gleichen Verfahren (0.0386 g Hydrid; 74.8 ccm = 0.006728 g Wasserstoff, entspr. 0.00145 g an Silicium gebundenem Wasserstoff) 3.8% H. Bruttoformel:  $\text{SiH}_{1.12}$ .

Auf den Rest des zuletzt analysierten Präparates ließen wir Brom einwirken, um zu sehen, ob das Hydrid wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe Halogen addierte. Die Reaktion verlief in verschiedener Hinsicht merkwürdig. Zu 0.1515 g Hydrid, d. i. 115.4 ccm » $\text{SiH}_{1.1}$ -Gas« (die Umrechnung der Mengen der Reaktionsstoffe auf Normal-Gasvolumen erleichterte auch hier den stöchiometrischen Überblick über den Reaktionsverlauf) mit 115.4 ccm »Si« und 127 ccm »H«, destillierten wir im Vakuum 0.4090 g Brom entspr. 114.7 ccm »Br«, so daß also etwa 1 Atom Brom auf 1 Atom Silicium kam. Die Reaktion erfolgte äußerst langsam; nur ganz allmählich hellte sich die dunkelrote Farbe des Broms auf. Nachdem das Einschlußrohr 6 Wochen bei Zimmertemperatur im Tageslichte gestanden hatte, befand sich darin außer der festen Substanz eine durch freies Brom gefärbte Flüssigkeit. Auch der Gasraum wies noch schwache Bromfärbung auf. Wir untersuchten die Reaktionsprodukte nach dem Vakuum-Verfahren.

<sup>18)</sup> C. r. 89, 1068 [1879].

<sup>19)</sup> Mit dem »offiziellen« Atomgewichte  $\text{Si} = 28.3$ . Setzte man, den neuesten Bestimmungen folgend (vergl. Stock und Kuß, B. 56, 315 [1923]),  $\text{Si} = 28.15$ , so wurde auch das berechnete Wasserstoffvolumen 90.8 ccm.



Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurden 6.1 ccm reiner Wasserstoff (entspr. 12.2 ccm »H«) abgepumpt. Bei Zimmertemperatur<sup>20)</sup> gingen die flüssigen Reaktionsprodukte, teilweise sehr träge, in die Vorlage über. Das Destillat hatte bei gewöhnlicher Temperatur 9 mm Tension; es enthielt u. a. das bei der Reaktion übriggebliebene freie Brom. Wir entfernten dieses durch Schütteln mit etwas Quecksilber und destillierten zu der nun farblosen Flüssigkeit 3-proz. Ammoniaklösung. Wäßriges Ammoniak zerstört, wie Natronlauge, die Bindung Si-H unter Wasserstoff-Entwicklung. Hier bildeten sich nur 0.5 ccm Wasserstoff: in der destillierten Substanz hatte sich also sehr wenig an Silicium gebundener Wasserstoff befunden. Nach Wegdestillieren des Ammoniaks und des Wassers nahmen wir den Rückstand mit Natronlauge auf und bestimmten Silicium und Brom: gef. 0.0600 g SiO<sub>2</sub> entspr. 0.0280 g Si = 22.2 ccm »Si« und 0.6670 g Ag Br entspr. 0.2840 g Br = 79.6 ccm »Br«. Dieser Teil der Reaktionsprodukte bestand also offenbar hauptsächlich aus SiBr<sub>4</sub>. Bromwasserstoff hatte sich bei der Reaktion nicht gebildet.

Die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte, die augenscheinlich noch unverändertes Hydrid enthielten, wurden mit 5-proz. Natronlauge behandelt, wobei sie unter Wasserstoff-Entwicklung in Lösung gingen. Es entstanden 84.6 ccm Wasserstoff = 169.2 ccm »H«. Aus der Lösung bekamen wir 0.2502 g SiO<sub>2</sub>, entspr. 0.1174 g Si = 93.0 ccm »Si« und 0.2208 g Ag Br, entspr. 0.0940 g Br = 26.4 ccm »Br«. Die gefundenen Mengen Silicium und Brom stimmten gut zu den angewandten<sup>21)</sup>. Hingegen blieb die Wasserstoffmenge weit hinter derjenigen zurück, welche nach der folgenden Erwägung zu erwarten gewesen wäre: angewandt waren (s. oben) 115.4 ccm »Si« und 127 ccm »H«. Bei der vollständigen Hydrolyse des Hydrides zu Kieselsäure und Wasserstoff entstehen aus 1 Si 4 H (Si + 2 H<sub>2</sub>O = SiO<sub>2</sub> + 4 H), und außerdem wird der Hydrid-Wasserstoff frei. Das Brom mußte, soweit es reagiert hatte, an Silicium gebunden sein. Für jede Bindung Si—Br fällt bei der Hydrolyse 1 H fort. In unserem Falle waren 79.6 ccm + 26.4 ccm = 106.0 ccm Brom an Silicium gebunden worden. Infolgedessen hätte die vollständige Hydrolyse an Wasserstoff ergeben sollen: 115.4 ccm (angewandtes Silicium) × 4 + 127 ccm (angewandter Hydridwasserstoff) — 106.0 ccm (an Silicium gebundenes Brom) = 483 ccm. Nachgewiesen wurden in den Reaktionsprodukten nur: 12.2 ccm (als freier Wasserstoff bei der Reaktion entwickelt) + 0.5 ccm (aus den flüchtigen Reaktionsprodukten und Ammoniak) + 169.2 ccm (aus dem Rückstande und Natronlauge) = 182 ccm. Es fehlten somit etwa 300 ccm. Die Differenz ließ sich nur dadurch erklären, daß die alkalische Lösung, welche aus dem Rückstande und Natronlauge zunächst entstand, »Hyposilicat« (mit »ungesättigtem« oder noch an Wasserstoff gebundenem Silicium) enthielt. Dies war recht auffällig, weil des Vorkommen solcher Verbindungen in wäßrig-alkalischer Lösung bisher nicht bekannt ist.

<sup>20)</sup> Vorher destillierte bei —90° noch 1.5 ccm eines Gases ab, über dessen Natur wir nicht ins Klare kamen. Es wurde durch Wasser langsam absorbiert; die Lösung entwickelte mit Natronlauge keinen Wasserstoff und enthielt kein Brom. Wegen seiner geringen Menge konnte es beim Überblick über den Reaktionsverlauf vernachlässigt werden.

<sup>21)</sup> Si: gef. 22.2 ccm + 93.0 ccm = 115.2 ccm; angew. 115.4 ccm. Br: gef. 79.6 ccm + 26.4 ccm = 106.0 ccm; angew. 114.7 ccm; die fehlenden 9 ccm werden als freies Brom vorhanden gewesen und beim Schütteln mit Quecksilber in Quecksilberbromid übergegangen sein.

Ebenso muß auffallen, daß bei der Reaktion zwischen dem Hydrid und dem Brom freier Wasserstoff, dagegen kein Bromwasserstoff auftrat. Von der Kohlenstoff-Chemie her ist man gewohnt, eine solche Bromierung nach dem Schema  $\cdot\text{H} + \text{Br}_2 = \cdot\text{Br} + \text{HBr}$  verlaufen zu sehen. Hier vollzog sie sich offenbar durch einfaches Freiwerden von Wasserstoff:  $\cdot\text{H} + \text{Br} = \cdot\text{Br} + \text{H}$ . Der Unterschied hängt wohl mit dem im Vergleiche zum Kohlenstoff stärker elektropositiven Charakter des Siliciums zusammen. Entsteht doch auch<sup>22)</sup> bei der Oxydation der Silane freier Wasserstoff ( $\text{SiH}_4 + \text{O} = \text{SiH}_2(\text{O}) + \text{H}_2$ ), eine für den organischen Chemiker ebenfalls überraschende Reaktion. Übrigens hatten wir früher<sup>23)</sup> auch bei der Bromierung des  $\text{SiH}_4$  eine — freilich sehr geringfügige — Bildung von Wasserstoff beobachtet, sie damals allerdings anders, nämlich als Folge von Spuren Feuchtigkeit, gedeutet.

Die Einwirkung von Brom auf das feste gelbe Hydrid verläuft also in ziemlich verwickelter Weise. Das Halogen treibt teils Wasserstoff aus; teils lagert es sich unter Bildung »gesättigten« Siliciumbromides an. Das Hydrid verhält sich in der Tat wie eine »ungesättigte« Verbindung.

Die vorliegende Untersuchung läßt viele Fragen noch unbeantwortet. Die experimentellen Schwierigkeiten, die mühselige, zeitraubende Darstellung des Ausgangsmaterials und die umständliche Handhabung der selbstentzündlichen Silane, steckten der Wißbegierde engere Grenzen, als wir wünschten. Man mußte sich vorläufig mit einem oberflächlichen Einblick in diesen Teil der Silicium-Chemie begnügen. Er zeigte in der Hauptsache:

Die Beständigkeit der Siliciumatom-Ketten, die man in den »gesättigten« Silanen  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  annehmen darf, verringert sich schnell mit steigender Länge der Kette.  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  verändern sich bei Zimmertemperatur nicht.  $\text{Si}_3\text{H}_8$  läßt, im Tageslichte, nach einigen Monaten Anfänge von Zersetzung erkennen.  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  zerfällt wesentlich schneller. Noch viel größer ist die Zersetzlichkeit des Penta- und Hexasilans. Diese sind die höchsten flüchtigen Hydride, die wir nachweisen konnten. Sie scheinen wie Pentan und Hexan in isomeren Formen aufzutreten.

Der Selbstzerfall der Siliciumhydride führt einerseits zu andren gesättigten flüchtigen Hydriden, andererseits zu ungesättigten, nichtflüchtigen, offenbar stark assoziierten Hydriden, nach Gleichungen wie etwa der folgenden (willkürlich angenommenen):  $\text{Si}_5\text{H}_{12} = 2[\text{SiH}]_x + \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_4$ . Ganz ähnlich, wenn auch erst bei höherer Temperatur, zerfallen die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Nach Calingaert<sup>24)</sup> führt die Zersetzung des *n*-Pentans bei 600° zu Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Propylen usw.; die  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ -Moleküle brechen im wesentlichen in  $\text{C}_2\text{H}_6$ - und  $\text{C}_3\text{H}_7$ -Gruppen auseinander, von denen sich die einen auf Kosten der andren absättigen, so daß  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$ , sowie  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  entstehen.

Von dieser Reaktion unterscheidet sich die Zersetzung der Siliciumhydride dadurch, daß die dabei gebildeten ungesättigten Hydride nicht flüchtig und nicht niedrigmolekular, sondern als feste, assoziierte Stoffe auftreten. Flüchtige ungesättigte Siliciumhydride scheint es nicht zu geben. Wo man die Entstehung ungesättigter Hydride beobachtet (durch

<sup>22)</sup> Stock und Somieski, B. 55, 3966 [1922].

<sup>23)</sup> Stock und Somieski, B. 50, 1743 [1917].

<sup>24)</sup> Am. Soc. 45, 130 [1923].

Selbstzerfall der Silane, aus Silanen durch dunkle elektrische Entladung, durch Säure-Zersetzung von Siliciden, aus Silanen und Silanchloriden durch Natrium-amalgam), erscheinen sie immer in fester, gelber, assoziierter Form. Ihre chemische Zusammensetzung schwankt zwischen den Formeln  $[\text{SiH}]_x$  und  $[\text{SiH}_{1.6}]_x$ . Gelegentlich geäußerte Vermutungen über Bildung flüchtiger, ungesättigter Siliciumhydride<sup>25)</sup> haben sich bei genauerer Nachprüfung bisher nicht bestätigen lassen.

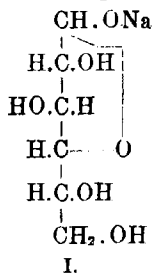
Wir erfreuten uns bei diesen Arbeiten der geschickten Hilfe von Frl. Jenny Cahn.

## 257. Géza Zemplén und Alfons Kunz: Über die Natriumverbindungen der Glucose und die Verseifung der acylierten Zucker.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 28. April 1923.)

In der Literatur ist eine Verbindung der Glucose als Natrium-glucosac beschrieben<sup>1)</sup>. Nach unseren heutigen Kenntnissen würde dieser Verbindung die Struktur I zukommen. Wenn diese Struktur den Tatsachen



entsprechen würde, so müßte man mit Hilfe dieser Verbindung Synthesen ausführen können, die sehr wertvoll wären, besonders bei der künstlichen Darstellung der Glucoside und Disaccharide. Wir sehen aber, daß die verschiedenen Bemühungen, Synthesen mit diesem Körper auszuführen, negativ ausfielen<sup>2)</sup>. Da der eine von uns (Zemplén) wiederholt ähnliche Mißerfolge mit den Alkali-Derivaten der Zucker erlebte, so entschlossen wir uns, die vermutliche Glucose-Natrium-Verbindung genau zu untersuchen und fanden, daß unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen, d. h. bei Anwendung von absol. Alkohol und Natriumäthylat-Lösung, niemals eine Verbindung der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Na}$  entsteht. Tropft man eine alkohol. Natriumäthylat-Lösung zu einer kalten Lösung von Glucose in absol. Alkohol, so fällt ein farblores Pulver aus, das, unter vermindertem Druck bei  $58^\circ$  über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, noch immer Alkohol enthält. Die Analyse der Substanz zeigt sehr deutlich, daß hier eine Additionsverbindung, bestehend aus 1 Mol. Glucose, und 1 Mol. Natriumäthylat, vorliegt.

Arbeitet man nicht mit ganz absol. Alkohol, so nehmen die Natrium-Gehalte der entstehenden Produkte etwas zu, der Niederschlag ist hygroskopischer, doch ist die Zusammensetzung der völlig gewichtskonstanten Präparate sehr entfernt von derjenigen der Glucose-Natrium-Verbindung. Vermutlich wird bei Anwesenheit von Wasser die Additionsverbindung aus Glucose + Natriumäthylat durch Hydrolyse teilweise in Glucose + NaOH + Alkohol übergeführt, und deshalb ist eine Erhöhung des Natrium-Gehaltes zu beobachten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei Anwendung einer alkohol. Natronhydrat-Lösung ebenfalls nur eine Verbindung, bestehend aus 1 Mol. Glucose und 1 Mol. NaOH, entsteht. Dafür sprechen die Ver-

<sup>25)</sup> z. B. von  $\text{Si}_2\text{H}_4$  (Lebeau, C. r. 148, 43 [1909]) Wöhler und Müller (Z. a. Ch. 120, 69 [1922]) meinten, daß vielleicht aus  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  und Säure  $\text{Si}_2\text{H}_4$  entstehe. Doch ist auch dies bis jetzt eine bloße Vermutung.

<sup>1)</sup> Hönig und Rosenfeld, B. 10, 871 [1877]; Marchlewski, B. 26, 2928 [1893]; Madsen, Ch. Z. 24, 345 [1899]; Ph. Ch. 36, 290 [1903].

<sup>2)</sup> siehe z. B. Skraup und Kremann, M. 22, 1040 [1901].