

sie die Synthese zweier neuer Klassen von organischen Siliciumverbindungen, nämlich der Verbindungen vom Typus SiH_3R und SiH_2R_2 (R = organische Radikale), ermöglichen. Die vielen, bisher bekannten organischen Abkömmlinge des SiH_4 entsprechen ausschließlich den allgemeinen Formeln SiHR_3 und (weit überwiegend) SiR_4 .

228. Alfred Stock, Carl Somieski und Robert Wintgen: Siliciumwasserstoffe. III: Disiloxan, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$; zur Kenntnis des Tetrachlor monosilans, SiCl_4 , und des Hexachlor-disiloxans, $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$.

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

(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Oktober von Hrn. A. Stock.]

Bringt man Brom-monosilan, $\text{SiH}_3\text{Br}^1)$, bei Zimmertemperatur mit Wasser zusammen, so geht das Gasvolum unter schwacher Erwärmung fast augenblicklich auf etwa die Hälfte zurück, indem sich nach der Gleichung $2\text{SiH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = (\text{SiH}_3)_2\text{O} + 2\text{HBr}$ das bisher unbekannte gasförmige Disiloxan²⁾, $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$, in annähernd theoretischer Menge bildet. Offenbar entsteht durch Hydrolyse des SiH_3Br zunächst $\text{SiH}_3\cdot\text{OH}$, Oxy-monosilan, welches aber nicht beständig ist und sich schnell unter Wasserabspaltung in das Disiloxan verwandelt. Dieses zersetzt sich, wenn es weiter mit Wasser in Berührung bleibt, langsam unter Wasserstoff-Entwicklung und Ausscheidung unlöslicher weißer Substanzen. Das Disiloxan entspricht in seiner Zusammensetzung, nicht in seinen Eigenschaften dem Dimethyläther.

Wir benutzten für unsere Versuche sorgfältig gereinigtes, einheitliches $\text{SiH}_3\text{Br}^1)$. Beim Schütteln des Gases mit Wasser verringerten sich die ursprünglichen Volumina³⁾

	I.	II.	III.	IV.
	9.1 ccm	15.6 ccm	80.0 ccm	78.0 ccm
auf	4.5 »	7.2 »	36.0 »	33.5 » ,
d. h. auf	49 ¹ / ₂ %	46 %	45 %	43 %

ihres Anfangswertes.

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Wegen der Nomenklatur s. Stock, B. 49, 108 [1916]; 50, 169 [1917] und die zweitfolgende Mitteilung.

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

Bei I waren nur wenige Tropfen, bei II, III, IV größere Mengen Wasser (bis zu 15 ccm) angewandt worden. Nach der oben angeführten Reaktionsgleichung dürfte, da sich $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ in Wasser nicht merklich löst, das Gasvolum nicht unter 50 % heruntergehen. Der Ausfall der Versuche zeigte, daß sich noch Nebenreaktionen abspielten. Nur bei Anwendung von sehr wenig Wasser (I) war die Volumverminderung die theoretische. Man kann daraus vielleicht schließen, daß das vorübergehend auftretende SiH_3OH wasserlöslich ist und in der Lösung wenigstens teilweise nicht in $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ übergeht, sondern andersartige Zersetzungen, wohl durch hydrolytische Abspaltung von Hydridwasserstoff, erleidet. Dies wird durch einen Versuch wahrscheinlich gemacht, bei welchem wir 9.0 ccm SiH_3Br mit mehreren ccm Wasser behandelten, das Gas schnell entfernten und zur zurückbleibenden wäßrigen Lösung, die langsam Wasserstoff abgab, Natronlauge setzten: Es entwickelten sich augenblicklich 4.4 ccm Wasserstoff.

Bei einem ersten quantitativen Versuch schüttelten wir 68.1 ccm SiH_3Br mit 15 ccm Wasser einige Minuten, trennten das Gas von der Flüssigkeit und isolierten das im Gas enthaltene $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ durch Kondensation in flüssiger Luft und fraktionierte Destillation¹⁾. Das Gas bestand, vom Wasserdampf abgesehen, aus 9.3 ccm Wasserstoff und 28.9 ccm $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$. Nach der Reaktionsgleichung konnten höchstens 34 ccm $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ entstanden sein. Da sicher auch hier schon etwas $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ durch Wasser zersetzt war, beweist dieser Versuch, daß sich das Disiloxan aus dem SiH_3Br in annähernd theoretischer Menge bildet.

Das $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ dieser Darstellung enthielt noch Spuren bromhaltiger Substanz. Für die Gewinnung eines ganz reinen Präparats zur genauen physikalischen und chemischen Untersuchung behandelten wir deshalb das SiH_3Br gründlicher mit Wasser, allerdings auf Kosten der Ausbeute.

Darstellung von reinem $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$. Je 80–100 ccm, im ganzen 382.5 ccm, reinstes SiH_3Br wurden mit 10–15 ccm luftfreiem Wasser bei 25° eine Minute kräftig geschüttelt und nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen und nach Absaugen der Flüssigkeit noch einmal mit etwa der gleichen Menge Wasser gewaschen. Nachdem auch dieses entfernt war, unterwarfen wir das Gas der fraktionierten Destillation. Bei der Kondensation in flüssiger Luft blieben 69.8 ccm Wasserstoff gasförmig zurück. Das Kondensat wurde auf -80° erwärmt. In 20 Mi-

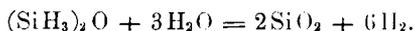
¹⁾ Nach dem, auch weiterhin ausschließlich benutzten, B. 50, 989 [1917] beschriebenen Vakuumverfahren.

nuten destillierte in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage alles Flüchtige ab; zurück blieben nur $3\frac{1}{2}$ mg Wasser. Ergebnis der Fraktionierung des Destillats:

Fraktion	Badtemperatur	destilliert	Volum der Fraktion als Flüssigkeit	-80°-Tension
1	-109°	20 Sek.	winziges Tröpfchen	über 57 mm
2	-110°	$\frac{1}{2}$ Min.	0.01 ccm	24 »
3	-110°	$\frac{1}{2}$ »	0.02 »	20 »
4	-110°	$\frac{1}{2}$ »	0.02 »	19.5 »
5	-107°	$\frac{1}{2}$ »	0.02 »	19 »
6-14	-107° bis -102°	zus. 8 Min.	0.31 »	19 »
15	-101°	1 Min.	0.02 »	19 »
16	auf Zimmertemperatur erwärmt	—	0.03 »	3.5 »

Die Substanz bestand demnach aus fast einheitlichem $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ (-80° -Tension: 19 mm). Durch Entfernen des kleinen Vor- und Nachlaufs und nochmalige Fraktionierung des Restes bekamen wir ein ganz reines bromfreies $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ von der einheitlichen -80° -Tension 19 mm. Es diente für die weiteren Untersuchungen. Die Prüfung des Vorlaufs (Fraktionen 1—3) zeigte, daß auch dieser fast reines, durch wenig Bromwasserstoff verunreinigtes $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ war. Die Ausbeute an $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ betrug nur 100 ccm, während aus 382.5 ccm SiH_3Br theoretisch 191 ccm hätten entstehen können. Die lange Einwirkung des Wassers bei der Darstellung des Gases hatte die beträchtlichen Verluste verursacht. Es dürfte sich empfehlen, bei Wiederholung der Darstellung weniger Wasser zu nehmen und die Behandlung mit Wasser abzukürzen.

Analysen. $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ wird durch Natronlauge (wir verwendeten 5—30-proz. Lauge) fast augenblicklich unter Entwicklung seines sechsfachen Volums Wasserstoff zersetzt:



Weil die Gasdichte des Disiloxans bei Atmosphärendruck um etwa 1 % größer ist als die theoretische, findet man bei genauen Messungen etwas mehr als das sechsfache Volum Wasserstoff (aus der Dichte berechnet: das 6.07-fache). — 5.0 ccm Gas gaben mit 15-proz. Natronlauge 30.06 ccm Wasserstoff, dessen Reinheit durch Verpuffen mit Sauerstoff festgestellt wurde. Volumvermehrung: 1:6.02. Weitere Analysen: I. 13.77 ccm, II. 12.43 ccm Gas lieferten I. 83.9 ccm, II. 76.14 ccm Wasserstoff; Volumvermehrung: I. 1:6.09, II. 1:6.12. In den bei diesen Analysen erhaltenen alkalischen Lösungen bestimmten wir mit allen Vorsichtsmaßregeln (Verwendung frisch destillierter Salzsäure; Platingefäße) die Kieselsäure: I. 13.77 ccm = 48.9 mg Gas ergaben 73.8 mg SiO_2 = 31.6 mg Si; berechnet für $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$: 33.2 mg

Si. II. 12.43 ccm = 44.14 mg Gas ergaben 68.5 mg SiO_2 = 32.2 mg Si; berechnet: 33.0 mg Si.

Gasdichte: 1252 ccm (21.8°, 53.5 mm) = 81.19 ccm (0°, 760 mm) wogen 0.2834 g. Dieselbe Menge hatte, bei etwa Atmosphärendruck und Zimmertemperatur über Quecksilber gemessen, ein Volum von 79.8 ccm (auf 0°, 760 mm reduziert). Das Gewicht eines ccm Gas beträgt, aus der bei dem niedrigen Druck vorgenommenen Messung berechnet, 3.491 mg und kommt dem theoretischen ccm-Gewicht 3.509 mg sehr nahe; bei Atmosphärendruck ist es 3.552 mg, also etwa 1 % mehr als der berechnete Wert. Dieser Unterschied hat nichts Auffallendes, weil der Siedepunkt des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ nur etwa 30° unter Zimmertemperatur liegt.

Flüssigkeitsdichte bei -80°: 0.881 (beträchtlich höher als die Dichte des Disilans Si_2H_6 , 0.686 bei -25°).

Schmelzpunkt: -144° (an zwei verschiedenen Präparaten übereinstimmend gefunden), also niedriger als der Schmelzpunkt des Si_2H_6 , -132.5°.

Tensionen, aus zwei übereinstimmenden, mit verschiedenen Präparaten erhaltenen Messungsreihen graphisch interpoliert (den Werten sind in Klammern die entsprechenden Tensionen des Disilans¹⁾ beigefügt):

	-110°	-105°	-100°	-95°	-90°	-85°	-80°	-75°
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$:	1	2	3 ^{1/2}	5 ^{1/2}	9	13	19	28 mm
Si_2H_6 :	(2)	(3)	(4 ^{1/2})	(7)	(10 ^{1/2})	(15)	(23)	(34 mm)
	-70°	-65°	-60°	-55°	-50°	-45°	-40°	-35°
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$:	41	58	81	109	147	194	251 mm	31 ^{1/2} cm
Si_2H_6 :	(48)	(66)	(88)	(118)	(153)	(198)	(253 mm)	(31 ^{1/2} cm)
		-50°	-25°	-20°	-15°			
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$:		40 ^{1/2}	50 ^{1/2}	63	77 cm			
Si_2H_6 :		(39 ^{1/2})	(48 ^{1/2})	(60)	(76 cm)			

Die Tensionen von $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und dem um ein Sauerstoffatom ärmeren Si_2H_6 , bei welchem die beiden Siliciumatome statt durch Sauerstoff unmittelbar aneinander gebunden sind, zeigen also eine auffallende Übereinstimmung in dem beobachteten Temperaturgebiet.

Die Abhängigkeit der Tensionen (p) des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ von den zugehörigen absoluten Temperaturen (T) wird durch die Gleichung $\log p = 7.6864 - 1232.2 \frac{1}{T}$ wiedergegeben. Berechnete molare Verdampfungswärme: 5.63 Cal.

¹⁾ Stock und Somieski, B. 49, 148 [1916].

Für Si_2H_6 ist die Tensionsgleichung: $\log p = 7.2578 - 1133.6 \frac{1}{T}$, die molare Verdampfungswärme: 5.18 Cal.¹⁾ Die Berechnung der Tensionen für andere Temperaturen als die hier berücksichtigten zeigt, daß die Tensionen des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und des Si_2H_6 außerhalb des vorliegenden Temperaturgebiets stärker von einander abweichen.

$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ siedet unter 760 mm Druck bei -15.2° , Si_2H_6 ebenfalls bei -15° . Anders liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen: Äthan, C_2H_6 , siedet bei -89.3° , Dimethyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, bei -24° . Die Tatsache, daß die Einfügung eines Sauerstoffatoms zwischen die beiden Siliciumatome des Disilans trotz der Molekülvergrößerung keine Erhöhung, sondern eher eine Herabsetzung des Siedepunkts verursacht, scheint allgemein zu sein, wenn man aus den wenigen Beispielen schließen darf, welche die Literatur bietet; es siedet:

Si_2Cl_6 bei $146-148^\circ$, $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$ bei $137-138^\circ$;

$\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ bei $250-253^\circ$, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ bei $231^{\circ 2)}$.

Disiloxan ist ein farbloses, geruchloses und an der Luft nicht selbstentzündliches Gas (Unterschied von den Siliciumhydriden). In Berührung mit einer Flamme verbrennt es heilleuchtend unter Bildung eines weißen Rauchs und Abscheidung von braunem Silicium.

Wie die Fraktionierung einer längere Zeit aufbewahrten Probe bewies, ist $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Sauerstoff unverändert haltbar; in der Wärme zerfällt es, viel langsamer als Si_2H_6 . Minutenlanges Erhitzen auf 250° bewirkte noch keine Volumänderung oder erkennbare Zersetzung. Erst gegen Rotglut zersetzte sich das Gas schnell unter Abscheidung anfangs gelbbrauner, später dunkelbrauner fester Substanzen. Flüssige Stoffe, wie sie sich beim Erwärmen von Si_2H_6 bilden, traten hierbei nicht auf. Wir erhielten durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen von 1.85 ccm $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ auf dunkle Rotglut 5.55 ccm reinen Wasserstoff, d. h. eine Volumvermehrung von 1:3.0, wie sie erwartet werden muß, wenn der ganze in der Substanz enthaltene Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

1) Für SiH_4 : $\log p = 6.9961 - 662.58 \frac{1}{T}$; 3.03 Cal. Für Si_3H_8 : $\log p = 7.6764 - 1539.2 \frac{1}{T}$; 7.13 Cal. Für Si_4H_{10} : $\log p = 8.2479 - 2008.2 \frac{1}{T}$; 9.18 Cal.

2) Ähnliches gilt wohl auch für $\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, das nach Martin unter 34 mm bei 141° siedet, und $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$, dessen Siedepunkt bei Atmosphärendruck zu 236° angegeben wird.

Auch unter der Einwirkung elektrischer Funken zerfällt $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ langsamer als die Siliciumhydride. 2.17 ccm vergrößerten ihr Volum nach einstündigem Funken auf 6.03 ccm, d. h. im Verhältnis 1 : 2.78. Das entstandene Gas war reiner Wasserstoff. Die nebenher gebildete feste braune Substanz löste sich in Natronlauge unter Wasserstoff-Entwicklung.

Mit Sauerstoff entzündet sich $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ meist sofort, manchmal auch erst beim Bewegen des Gefäßes, in welchem das Gasgemisch über Quecksilber abgesperrt ist, unter Explosion. Das bei der Verbrennung verschwindende Gasvolum stimmt mit dem nach der Gleichung $(\text{SiH}_3)_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ berechneten überein. Nach der Explosion von 2.90 ccm $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ mit 18.1 ccm Sauerstoff hinterblieben 9.1 ccm Sauerstoff; gefundene Volumverringerng: 11.9 ccm, ber. 11.6 ccm.

Mit Wasser zusammengebracht, ändert das Disiloxan sein Volum zunächst nicht; offenbar besitzt es keine nennenswerte Wasserlöslichkeit; allmählich wird, auch aus der Flüssigkeit¹⁾, Wasserstoff frei. Die Wasserstoff-Entwicklung erfolgt anfangs ziemlich schnell, läßt sehr nach, wenn das Drei- bis Vierfache des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ -Volums an Wasserstoff entstanden ist, und wird schließlich ganz gering. 1 Volum (2.70 ccm) $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ wurde bei Zimmertemperatur mit $\frac{1}{2}$ ccm Wasser in Berührung gebracht. Die Gasvolumina waren

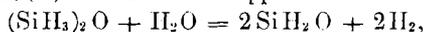
nach 1	2	4	24	48	120	144	Stdn.
1.54	2.16	3.30	3.40	3.45	3.60	3.62.	

In anderen Fällen trat die Stockung in der Wasserstoff-Entwicklung erst ein, nachdem das Gasvolum sich etwa vervierfacht hatte. Einige Minuten nach dem Zusammenbringen des Disiloxans mit Wasser begann die Ausscheidung eines dichten, weißen Niederschlags. Gab man zur wäßrigen Flüssigkeit Lauge, so wurde unter Auflösung des Niederschlags sofort soviel Wasserstoff entwickelt, daß dessen Gesamtvolum das Sechsfache des ursprünglichen Gasvolums betrug. Diese Erscheinungen sind offenbar so zu erklären, daß $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ziemlich schnell, zunächst zu unlöslichen Substanzen, wie dem in der folgenden Mitteilung beschriebenen $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, dem polymeren Oxo-monosilan, und dem lange bekannten $[\text{SiH}(\text{O})\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}(\text{O})]_x$, dem polymeren Dioxo-disiloxan²⁾, hydrolysiert wird. Diese Verbindungen werden dann vom Wasser nur noch wenig oder gar nicht, von Natronlauge aber sofort unter Bildung von Silicat und Wasserstoff angegriffen. Mit dieser Annahme sind die aus $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und Wasser zunächst schnell

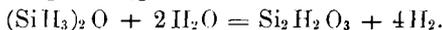
¹⁾ Vielleicht entsteht durch Wasseraufnahme vorübergehend $\text{SiH}_3\cdot\text{OH}$.

²⁾ Bisher »Silico-ameisensäureanhydrid« genannt.

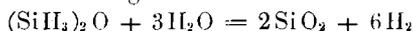
entwickelten Wasserstoffmengen im Einklang; beim Übergang von $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ in $\text{SiH}_2(\text{O})$ entsteht das doppelte Volum Wasserstoff:



beim Übergang in $[\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O}$ das vierfache:



Die nach der Gleichung:



verlaufende Reaktion des Disiloxans mit Natronlauge wurde schon bei den Analysen besprochen. Ähnlich wie Natronlauge reagiert wäßriges Ammoniak, indem es ebenfalls mit einem Volum des Gases sechs Volumina Wasserstoff entwickelt.

Daß der Verbindung die Konstitution des Disiloxans, $\text{SiH}_3\text{.O. SiH}_3$, nicht etwa diejenige eines Oxy-disilans, $\text{SiH}_3\text{.SiH}_2\text{.OH}$, zukommt, ist schon nach der Darstellungsweise und den Eigenschaften des Stoffs kaum zweifelhaft. Ein einwandfreier Beweis ließ sich erbringen, indem wir unsere Substanz durch Chlor in das bekannte Hexachlor-disiloxan, $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$, verwandelten. Daß dieses ein Disiloxan-Abkömmling ist, folgt aus seiner Bildung bei der Oxydation von SiHCl_3 ¹⁾.

Weil $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$ in der Wärme leicht in SiCl_4 und chlorärmere, sauerstoffreichere Verbindungen übergeht ²⁾, und weil erwartet werden mußte, daß die Einwirkung des Chlors auf $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ unter starker Erhitzung erfolgen würde (zu Vorversuchen reichten die kleinen Substanzmengen nicht aus), suchten wir die Reaktion nach Möglichkeit zu mildern. Wir kondensierten in einem Rohr, welches mit einem größeren Kolben in Verbindung stand, im Vakuum bei der Temperatur der flüssigen Luft 49.2 ccm = 0.1725 g $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und darüber 322.8 ccm ³⁾ = 1.0211 g trocknes Chlor. Beide Stoffe wirkten bei der tiefen Temperatur nicht auf einander ein. Als wir aber das Luftbad durch ein Alkoholbad von -125° ersetzten, erfolgte trotz der Kälte eine äußerst heftige, offenbar von sehr großer Wärmeentwicklung begleitete Reaktion. Es trat ein so weitgehender Zerfall der Reaktionsprodukte ein, daß unter diesen sogar etwas braunes Silicium entstand. Doch gelang es trotzdem noch, aus ihnen durch fraktionierte Destillation eine erhebliche Menge reines $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$ (0.0723 g) zu isolieren, einwandfrei zu charakterisieren und so den Übergang unserer Substanz in das Hexachlor-disiloxan zu beweisen. Wir benutzten das reine

¹⁾ Mittels O_2 , O_3 , CrO_3 ; Besson und Fournier, C. r. **148**, 1192 [1909].

²⁾ Troost und Hautefeuille, Bl. [2] **35**, 360 [1881].

³⁾ Für die vollständige Chlorierung berechnen sich $6 \times 49.2 = 295$ ccm Chlor ($\text{Si}_2\text{H}_6\text{O} + 6\text{Cl}_2 = \text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O} + 6\text{HCl}$).

Hexachlor-disiloxan zur Bestimmung einiger bisher nicht bekannter Konstanten. Das vorwiegende flüchtige Endprodukt der heftigen Reaktion war SiCl_4 , von dem wir 0.3 g in reiner Form isolierten und ebenfalls zur Konstantenbestimmung verwendeten. Nach Abdestillieren der flüchtigen, bei der Chlorierung des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ entstandenen Stoffe blieb ein fester Rückstand, der nur wenig (unter 2 %) Chlor enthielt und im wesentlichen aus SiO_2 bestand. Offenbar war das zunächst gebildete $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$ bei der hohen Reaktionstemperatur größtenteils im Sinne der Gleichung $4(\text{SiCl}_3)_2\text{O} = 2\text{SiO}_2 + 6\text{SiCl}_4$ zerfallen.

Untersuchung des Tetrachlor-monosilans, SiCl_4 . Analyse: 0.2221 g Stbst. ergaben 0.7492 g $\text{AgCl} = 0.1853$ g Cl; ber. 0.1852 g Cl.

Schmp. -68.7°).

Tensionen (aus den beobachteten Werten für die ganzen Grade interpoliert):

-70°	-65°	-60°	-55°	-50°	-45°	-40°	-35°	-30°
1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	4	$5\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	10	14 mm
-25°	-20°	-15°	-10°	-5°	0°	$+5^\circ$	$+10^\circ$	$+15^\circ$
19	26	35	$45\frac{1}{2}$	$59\frac{1}{2}$	77	98	125	156 mm
$+20^\circ$	$+25^\circ$	$+30^\circ$	$+35^\circ$	$+40^\circ$	$+45^\circ$	$+50^\circ$	$+55^\circ$	$+56.8^\circ$
193	241	296 mm	36	43	$51\frac{1}{2}$	$60\frac{1}{2}$	71	76 cm.

Die Tensionen (p) entsprechen der Gleichung $\log p = 7.6443 - 1572.0 \frac{1}{T}$

Aus dieser Gleichung berechnet sich die molare Verdampfungswärme zu 7.19 Cal.²⁾

Wegen der außerordentlichen Wasserempfindlichkeit des SiCl_4 traten bei den Tensionsmessungen ähnliche Schwierigkeiten auf wie bei der Untersuchung des SiH_2Br_2 (vergl. die voranstehende Mitteilung). Doch ließen sich auch hier die kleinen Mengen HCl , welche die Tensionen erhöhten, durch Abdestillieren bei -80° glatt entfernen³⁾. Durch Gegenwart von HCl im SiCl_4 erklärt sich, daß die Tensionen des SiCl_4 bisher immer höher⁴⁾ gefunden worden sind als von uns.

1) Von W. Becker und J. Meyer (Z. a. Ch. 43, 261 [1905]) an einem zur Atomgewichtsbestimmung des Siliciums verwendeten Präparat bei -89° gefunden.

2) Von Ogier (A. ch. [5] 20, 53 [1880]) experimentell zu 6.35 Cal. bestimmt.

3) Die Vermutung von Becker und Meyer (l. c. S. 258), daß sich aus SiCl_4 und HCl eine »Siliciumchlorwasserstoffsäure« bilde, trifft offenbar nicht zu.

4) Sehr wenig, um einige mm, von Regnault; mehr, bei 0° um 40 mm, von Becker und Meyer; noch Löher von anderen Autoren.

Untersuchung des Hexachlor-disiloxans, $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$. Analyse: 0.0689 g Sbst. ergaben 0.2064 g AgCl = 0.0511 g Cl; ber. 0.0514 g Cl. Schmp. -33° .

Tensionen:	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
	$1\frac{1}{2}$	2	3	$4\frac{1}{2}$	6	10	$14\frac{1}{2}$	20	34	54	$8\frac{1}{2}$ mm
	80°	90°	100°	110°	120°	130°	137.0°				
	123	177	251 mm	$34\frac{1}{2}$ cm	$47\frac{1}{2}$	63	76 cm.				

Der Siedepunkt bei 760 mm Druck entspricht genau dem von Friedel und Ladenburg¹⁾ angegebenen ($137-138^\circ$). Die gefundenen Tensionen stimmen hier mit den aus der Tensionsgleichung $\log p = 8.2936 - 2197.4 \frac{1}{T}$ ²⁾ berechneten bei den höheren Temperaturen nicht mehr überein. Ausgescheinlich nimmt die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur beträchtlich ab.

Auch dieses Chlorid ist höchst wasserempfindlich; es enthält sofort HCl , wenn es mit Fett in Berührung gekommen ist. Durch Abdestillieren ist der Chlorwasserstoff leicht zu beseitigen.

Die Darstellung des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ist in verschiedener Hinsicht interessant. Zunächst sind die Beständigkeit und die Gasnatur der Verbindung recht überraschend. Alle sonst bekannten aus Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Stoffe, das sogenannte »Silico-ameisensäureanhydrid«, die »Silico-oxalsäure«, die »Silico-mesoxalsäure« und verschiedene andere, aber kaum einheitliche Substanzen, wie Wöhlers Silicon und Leukon, sind nichtflüchtige, offenbar hochpolymerisierte Körper, welche sich beim Erhitzen zersetzen. $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ist der erste derartige unzersetzt flüchtige Stoff³⁾.

$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ist weiter der erste bekannte und zwar der einfachste Vertreter der »Siloxane« und liefert dadurch den Beweis, daß diese bisher hypothetischen wasserstoffhaltigen Grundformen, auf welche wir zunächst nur einer zweckmäßigen Nomenklatur halber die Stoffe mit den Bindungen $\begin{array}{c} \text{—} \text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si} \text{—} \\ \text{—} \text{O} \text{—} \end{array}$, $\text{= Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si} \text{=}$, $\begin{array}{c} \text{—} \text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si} \text{—} \\ \text{—} \text{O} \text{—} \end{array}$

usw. zurückführten⁴⁾, tatsächlich existieren. Gerade vom Disiloxan, $\text{SiH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_3$, kannte man schon viele Abkömmlinge,

¹⁾ A. 147, 359 [1868].

²⁾ Ausgewertet wie in den früheren Fällen.

³⁾ Dem sich noch eine in der folgenden Mitteilung beschriebene flüchtige Verbindung anreihet.

⁴⁾ Stock, B. 50, 169 [1917]

allerdings nur einen anorganischen, nämlich das oben behandelte Hexachlor-disiloxan, $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$. Das »Silico-ameisensäureanhydrid«, welches in seiner monomeren Form, als $\text{SiH}(\text{O})\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}(\text{O})$, Dioxo-disiloxan, auch hierher gehören würde, ist ein Polymerisationsprodukt und daher zu den komplizierteren Siloxanen zu rechnen. Disiloxan-Abkömmlinge sind dagegen von den bekannten organischen Siliciumverbindungen u. a. die Alkyl-disiloxane $(\text{SiR}_2)_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl), die Alkoxy-disiloxane $[\text{Si}(\text{OR})_2]_2\text{O}$, das von Martin beschriebene Tetramethyl-dichlor-disiloxan $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{O}$, vielleicht auch die von Kipping dargestellten Verbindungen vom Typus $[\text{SiR}_2(\text{OH})]_2\text{O}$. Dagegen hat man in den sogenannten »Silansäureanhydriden« (einfachste Formel: $[\text{SiR}(\text{O})]_2\text{O}$) wie im »Silico-ameisensäureanhydrid« Kondensationsprodukte zu sehen.

Für die Unbeständigkeit des Oxy-monosilans, $\text{SiH}_3\cdot\text{OH}$, welches wohl primär aus SiH_3Br und Wasser entsteht, aber alsbald unter Wasserabspaltung in das Disiloxan übergeht, finden sich auch bei den organischen Siliciumverbindungen Gegenstücke. Die Verbindungen $\text{SiR}_2\cdot\text{OH}$ anhydrieren sich leicht, durch Erwärmen, auch schon beim Aufbewahren zu $(\text{SiR}_2)_2\text{O}$, so daß diese Disiloxan-Abkömmlinge meist schon als Nebenprodukte bei der Darstellung der Alkyl-oxymonosilane auftreten. Doch kennt man auch Beispiele für die umgekehrte Reaktion. So läßt sich $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ nach Kipping und Lloyd durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{OH}$ zurückverwandeln. Die Neigung des Oxy-monosilans zur Wasserabspaltung scheint also durch die Einführung organischer Radikale verringert zu werden.

Wahrscheinlich befindet sich $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ unter den Produkten, welche bei der Zersetzung von SiH_4 durch Wasser vorübergehend entstehen¹⁾, bevor die Reaktion zur schließlichen Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff führt. Für die praktische Gewinnung des Disiloxans kommt dies allerdings nicht in Frage, weil das Wasser auf SiH_4 nur langsam, auf $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ aber ziemlich schnell einwirkt, und daher bei der Reaktion keine größeren Mengen von letzterem auftreten können²⁾. Dagegen ließe sich vielleicht die Darstellung des $(\text{SiH}_2)_2\text{O}$ aus SiH_3Br und Wasser vereinfachen, indem man nicht von reinem SiH_3Br , sondern von den Gemischen des letzteren mit den anderen Monosilanbromiden ausgeht. Denn unter allen Produk-

¹⁾ Vergl. B. 49, 146 [1916].

²⁾ Wir haben uns überzeugt, daß sich das Gasmisch, welches nach längerer Behandlung von SiH_4 mit Wasser entsteht, im wesentlichen aus unverändertem SiH_4 und Wasserstoff zusammensetzt.

ten der Einwirkung von Wasser auf die verschiedenen Monosilanbromide¹⁾ ist $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ das einzige gasförmige und daher vermutlich unschwer von allen anderen Reaktionsprodukten zu trennen.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Disiloxan entsteht, dürfte die Synthese weiterer Siloxane keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bereiten und als eine Frage des Aufwands an Zeit und Mühe zu betrachten sein. Man könnte z. B. an die Darstellung von $\text{Si}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{Si}_2\text{H}_5$ aus $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$, von $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$ aus Bromdisiloxan, $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2\text{Br}$, oder auch von »gemischten« Siloxanen, etwa $\text{Si}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$ aus $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ und SiH_3Br denken.

229. Alfred Stock, Carl Somieski und Robert Wintgen: Siliciumwasserstoffe. IV: Oxo-monosilan $\text{SiH}_2(\text{O})$ (Prosiloxan).

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

(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Oktober von Hrn. A. Stock.]

Wie die anderen Bromide des Monosilans wird auch das Dibrommonosilan, SiH_2Br_2 , durch Wasser augenblicklich unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt. Es entsteht dabei zunächst ein neuer flüchtiger Stoff, vermutlich die in ihrer Formel dem Formaldehyd entsprechende Verbindung $\text{SiH}_2(\text{O})$, Oxo-monosilan, welche sich allmählich zu einem festen unlöslichen Polymerisationsprodukt, $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, kondensiert. Da das erste flüchtige Reaktionsprodukt langsam durch Wasser angegriffen wird, wobei offenbar OH an Stelle von H tritt, entwickeln sich bei der Reaktion nebenher kleine Mengen von Wasserstoff. Wegen seiner engen Beziehungen zu den »Siloxanen«, den Verbindungen, welche die Gruppe SiOSi enthalten, nennen wir das Oxo-monosilan »Prosiloxan« (vergl. die folgende Abhandlung).

Wir brachten²⁾ 0.8356 g SiH_2Br_2 mit etwa 1 1/2 ccm Wasser zusammen. Nach Abdestillieren des überschüssigen Wassers, des entstandenen Bromwasserstoffs und der flüchtigen siliciumhaltigen Substanz blieb das erwähnte feste Polymerisationsprodukt $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ zu-

¹⁾ Über die Reaktion von Wasser mit SiH_2Br_2 vergl. die folgende Mitteilung. SiHBr_3 liefert mit Wasser festes »Silico-ameisensäureanhydrid«, SiBr_4 Kieselsäure.

²⁾ Wieder unter Benutzung unserer Vakuum-Apparatur; B. 60, 989[1917].