

208. Alfred Stock und Karl Somieski:  
 Siliciumwasserstoffe, VII.<sup>1)</sup>: Über das Prosiloxan,  $\text{SiH}_2(\text{O})$ .

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

(Eingegangen am 12. September 1919.)

In unserer IV. Mitteilung<sup>2)</sup> beschrieben wir die Zersetzung von  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  durch überschüssiges Wasser und das dabei entstehende polymere Prosiloxan<sup>3)</sup> (Oxo-monosilan,  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ ), einen festen, kieselsäure-ähnlichen, durch Natronlauge unter Wasserstoff-Entwicklung ( $\text{SiH}_2(\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ ) hydrolysierten Stoff. Über die Zusammensetzung und die Molekulargröße der bei der Einwirkung von Wasser auf  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  zunächst gebildeten flüchtigen, sich rasch zu dem hochmolekularen Prosiloxan kondensierenden Substanz hatten wir damals nichts Zuverlässiges feststellen können. Da das Prosiloxan als siliciumhaltiges Gegenstück des Formaldehyds Interesse bietet, erschien eine Ergänzung der Untersuchung in der angedeuteten Richtung wünschenswert.

Wir verwendeten jetzt als Ausgangsmaterial statt des  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  das inzwischen von uns dargestellte, leichter zugängliche  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ <sup>4)</sup>. Es wurde durch Erhitzen von  $\text{SiH}_4$  mit Chlorwasserstoff bei Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid gewonnen, wobei nebenher außer Wasserstoff  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  und unverändertes  $\text{SiH}_4$  und  $\text{HCl}$  auftreten. Als Reaktionstemperatur benutzten wir früher  $100^\circ$  und fanden z. B. nach 10-tägigem Erhitzen von 284 ccm<sup>5)</sup>  $\text{SiH}_4 + 591$  ccm  $\text{HCl}$  (nach der Reaktionsgleichung berechnet: 567 ccm; 4% Überschuß) mit Aluminiumchlorid außer Wasserstoff und einer kleinen Menge der höheren Chlorierungsprodukte: 2 ccm  $\text{SiH}_4$ , 63 ccm  $\text{HCl}$ , 39 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , 223 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ; Molverhältnis  $\text{SiH}_3\text{Cl}:\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 1:5.7$ ; Ausbeute an  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 79$  Volumen-Proz. des angewendeten  $\text{SiH}_4$ . Wir versuchten jetzt, ob sich bei im übrigen unveränderter Arbeitsweise die Ausbeute an  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  durch höhere Reaktionstemperatur und Anwendung eines etwas größeren  $\text{HCl}$ -Überschusses steigern ließe. Wir bekamen aus 537 ccm  $\text{SiH}_4$  und 1319 ccm  $\text{HCl}$  (auf zwei Einschlußrohre von je 1600 ccm Inhalt verteilt;  $\text{HCl}$ -Überschuß: 23%) und etwas Aluminiumchlorid nach 6-stündigem Erhitzen auf  $200^\circ$  neben Wasserstoff und wenig  $\text{SiHCl}_3$  usw.:  $4\frac{1}{2}$  ccm  $\text{SiH}_4$ , 438 ccm  $\text{HCl}$ , 186 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , 239 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Das  $\text{SiH}_4$  war also wieder bis

<sup>1)</sup> VI.: B. 52, 659 [1919].      <sup>2)</sup> B. 50, 1764 [1917].

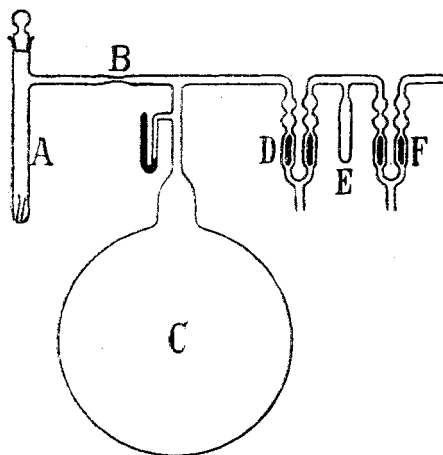
<sup>3)</sup> Bezüglich der Benennung vergl. B. 50, 1769 [1917].

<sup>4)</sup> B. 52, 714 [1919].

<sup>5)</sup> Alle Gasvolumina sind auf  $0^\circ$ , 760 mm und Trockenheit reduziert.

auf einen kleinen, unter 1% bleibenden Rest chloriert; dagegen war verhältnismäßig viel weniger  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  entstanden als früher: nur  $44\frac{1}{2}\%$  vom angewendeten  $\text{SiH}_4$ ; Molverhältnis  $\text{SiH}_3\text{Cl} : \text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1.29$ . Die höhere Reaktionstemperatur wirkte also ausgesprochen schädlich, indem sie das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Chlorierungsprodukten des  $\text{SiH}_4$ <sup>1)</sup> stark zugunsten des  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  verschob. Für die Darstellung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  empfiehlt sich daher das längere Erhitzen auf nur  $100^\circ$ . Das reine  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  wurde wie früher durch fraktionierte Destillation im Vakuum<sup>2)</sup> isoliert, in diesem Falle eine höchst mühselige und zeitraubende Arbeit.

Die Darstellung der ersten flüchtigen, niedermolekularen Produkte der Reaktion zwischen  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und Wasser verlangt wegen der schnellen Polymerisierung des zunächst entstehenden monomeren  $\text{SiH}_2(\text{O})$  besondere Vorsicht. Mit flüssigem Wasser bildet sich sofort größtenteils das nichtflüchtige Hochpolymere. Wir ließen darum  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  mit etwa der berechneten Menge Wasserdampf bei Zimmertemperatur in starker Verdünnung, in einem sehr großen Gefäß, reagieren. Auf die Beschaffenheit der Glasoberfläche kommt es dabei außerordentlich an. Die geringsten Rauheiten, wahrscheinlich auch jede Spur freies Alkali bewirken schnelle Polymerisierung des  $\text{SiH}_2(\text{O})$ .



Als Reaktionsraum diente der 5000 ccm (bei einem späteren Versuch  $13\frac{1}{2}$  l) fassende, sorgfältig mit Chromsäure gereinigte und ausgedämpfte Kolben C. Die hier abgebildete Apparatur stand rechts mit der von uns bei der Untersuchung flüchtiger Stoffe allgemein angewendeten Vakuum-Apparatur<sup>2)</sup> in Verbindung. Die einzelnen Abschnitte der Darstellung waren: Evakuieren der gesamten Apparatur. Kühlen von A in flüssiger Luft. Einlassen und Durchleiten trockener Luft, die an der Mündung des Rohres A entwich. Einbringen eines kurzen

Wägeröhrchens mit einer genau gewogenen Menge Wasser in A. Da A die Temperatur der flüssigen Luft hatte, blieb das Wasser jetzt und beim späteren Evakuieren quantitativ darin. Verschließen von A mit dem gefetteten Schließ-

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber B. 52, 719 [1919].

<sup>2)</sup> B. 52, 715 [1919].

<sup>3)</sup> Vergl. B. 50, 989 [1917].

stopfen. Wiederevakuieren. Schließen des Schwimmerventils D. Erwärmen von A auf Zimmertemperatur: das Wasser verdampfte vollständig und breitete sich im Kolben C aus. Abschmelzen der Verengung B, Abtrennen des Rohres A, dessen gefetteter Stopfen nicht mit  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in Berührung kommen sollte. Die kleine Menge Wasserdampf, welche mit A (dessen Volumen bekannt war) entfernt wurde, zogen wir vom ursprünglichen Wassergewicht ab. Einlassen eines mit der Wassermenge im Einklang stehenden, in der Quecksilberwanne abgemessenen Volumens  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Gas in die Vakuum-Apparatur mit Hilfe eines porösen Ventils; Kondensieren des  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  im Röhrchen E mittels flüssiger Luft. Schließen des Schwimmerventils F. Allmähliches Erwärmen des  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in E. Öffnen des Ventils D, sobald die Tension des  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in E den Druck des Wasserdampfes in C überstieg, was am Stand des etwas gesenkten Quecksilbers in den beiden Schenkeln des Ventils D zu beobachten war. Das  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  verdampfte nun vollständig und strömte in C hinein, hier mit dem Wasserdampf reagierend. Sobald alles flüssige  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in E verschwunden war, wurde Ventil D wieder geschlossen, der in E verbliebene Rest  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  abgepumpt, gemessen und vom ursprünglich angewendeten  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Volumen in Abzug gebracht. So ließen sich die wirklich miteinander reagierenden Mengen Wasser und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  aufs genaueste feststellen. Der in C jeweils herrschende Druck wurde an einem kleinen, einige cm langen Hebermanometer abgelesen.

Ein Versuch, welcher den Reaktionsverlauf hinreichend klärte, sei kurz beschrieben. Es reagierten 0.0399 g Wasser, entsprechend 49.6 ccm Wasserdampf ( $0^\circ$ , 760 mm), mit 46.9 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , d. i. ein Überschuß von etwa 5% Wasser. Nach der Gleichung  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_2(\text{O}) + 2\text{HCl}$  kommt auf ein Volumen  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  auch ein Volumen  $\text{H}_2\text{O}$ , und das Gesamtgasvolumen soll sich infolge der Reaktion auf 3 Volumina vergrößern. Nach Verdampfen des Wassers lasen wir am Manometer 5 mm Druck ab. Für die 46.9 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  von  $0^\circ$  und 760 mm Druck berechnete sich für das Kolbenvolumen von 8000 ccm und Zimmertemperatur ( $18^\circ$ ) ein Druck von 4.7 mm. Verdreifacht gibt dieser 14.1 mm. Als Wasser und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  im Kolben C reagiert hatten, betrug der Druck knapp 14 mm, hatte also fast den nach der Reaktionsgleichung berechneten Wert. Allerdings war wegen der Anwesenheit des kleinen Wasserüberschusses (entsprechend etwa 0.3 mm Druck) der Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung in Wirklichkeit wohl etwas größer, als es die Zahlen erscheinen lassen. Die Rolle, welche das überschüssige Wasser spielte (Bildung von  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ , Hydrolyse von  $\text{SiH}_2(\text{O})$  unter Wasserstoff-Abspaltung usw.), war jedoch nicht so klar, daß man ihr Rechnung tragen konnte. Immerhin ergab sich aus den angewendeten Substanzmengen und den beobachteten Druckänderungen mit Sicherheit: 1. Daß die Reaktion im wesentlichen nach der Gleichung  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_2(\text{O}) + 2\text{HCl}$  verlief, daß also nicht etwa nennenswert  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$  neben

unverändertem  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  oder auch  $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{OH})$  auftrat<sup>1)</sup>; denn nur durch die angegebene Reaktionsgleichung war die Druckerhöhung zu erklären, da eine nennenswerte Wasserstoff-Entwicklung infolge Hydrolyse von  $\text{SiH}_2(\text{O})$  nicht stattgefunden hat, worauf noch sogleich zurückzukommen ist. 2. Daß sich das Prosiloxan zunächst mindestens größtenteils in monomerer Form, als gas- oder dampfförmiges  $\text{SiH}_2(\text{O})$ , dem einfach-molekularen Formaldehyd entsprechend, bildete; erhebliche Polymerisierung hätte in starker Druckerniedrigung zum Ausdruck kommen müssen. Das monomere  $\text{SiH}_2(\text{O})$  ist offenbar als so verdünntes Gas von nur wenigen mm Druck in hinreichend reinen Gefäßen einigermaßen haltbar. Der Druck im Kolben C sank beim Stehen des Gasgemisches langsam. Das allmähliche Eintreten der Polymerisierung und die Kondensation von nichtflüchtigem  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  war auch am Auftreten dünner, örtlich begrenzter Beschläge am Kolben und in den Rohren zu erkennen. Wir beobachteten auch diesmal wieder, daß jede Glasfläche, welche selbst nur flüchtig mit  $\text{SiH}_2(\text{O})$ -Dampf in Berührung gewesen war, beim Behandeln mit Natronlauge Wasserstoffbläschen entwickelte, ein Beweis für den überall vorhandenen dünnen Überzug der Polymerisationsprodukte<sup>2)</sup>.

Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden öffneten wir die zur Vakuum-Apparatur führenden Ventile D und F und kondensierten die flüchtigen Reaktionsprodukte mit flüssiger Luft in einem U-Rohr. 1.7 ccm Wasserstoff kondensierten sich nicht und wurden abgepumpt. Die kleine Wasserstoffmenge zeigte, daß hydrolytische Nebenreaktionen  $[\text{SiH}_2(\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2]$  nur in verschwindendem Umfange eingetreten waren und für die beobachtete Druckvermehrung nicht in Frage kamen. Aus dem Kondensat wurden bei einer Badtemperatur von  $-140^\circ$  bis  $-125^\circ$  in 45 Min. die flüchtigsten Bestandteile abdestilliert: 89.5 ccm Gas, fast reiner Chlorwasserstoff, durch Wasser bis auf 0.1 ccm absorbiert; der Gasrest entwickelte mit Natronlauge einige Zehntel ccm Wasserstoff, das Gas enthielt also nur Spuren hydrolysierbarer Siliciumwasserstoffverbindung, die vermutlich nicht eigentlich mitdestilliert, sondern vom HCl, das bei  $-140^\circ$  schon eine erhebliche Tension besitzt und deshalb im Vakuum stürmisch destilliert, mitgerissen war. Der hauptsächlich aus Prosiloxan bestehende Rückstand wurde in ein mit flüssiger Luft gekühltes Meßrohr destilliert, wobei im U-Rohr nun schon wieder nicht mehr flüchtiges Polymerisationsprodukt zurück-

<sup>1)</sup> Bei diesen Reaktionen bleibt das Volumen der Ausgangsmaterialien unverändert:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_2(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ ;  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_2\text{Cl}(\text{OH}) + \text{HCl}$ .

<sup>2)</sup> Schwimmerventile, welche dem  $\text{SiH}_2(\text{O})$  ausgesetzt wurden, »klebten«.

blieb. Aus dem Destillat ließen sich bei  $-55^{\circ}$  in einigen Minuten noch 4.1 ccm wiederum fast reiner Chlorwasserstoff abdestillieren. Gefunden insgesamt:  $89.5 + 4.1 = \text{ca. } 93\frac{1}{2}$  ccm HCl; berechnet nach der Reaktionsgleichung: das Doppelte des angewendeten  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Volumens, d. h. 93.8 ccm — ein weiterer Beweis für den angenommenen Reaktionsverlauf, sowie dafür, daß das Prosiloxan nur noch sehr wenig chlorhaltige Beimengungen enthalten konnte. Das Prosiloxan stellte bei Zimmertemperatur eine zunächst leicht bewegliche, farblose, klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit (etwa 0.05 ccm) dar, die schon nach kurzem Stehen zusehends zäher und bald unbeweglich, stellenweise auch trüb wurde. Im Laufe mehrerer Tage entwickelte sich daraus etwa 1 ccm Wasserstoff, eine geringfügige, offenbar auf das von uns in kleinem Überschuß verwendete, mit dem Prosiloxan destillierte und kondensierte Wasser zurückzuführende hydrolytische Nebenreaktion.

Schließlich zersetzten wir das polymerisierte Prosiloxan mit 10-proz. Natronlauge, wobei es sich unter starker Wasserstoff-Entwicklung klar löste, und bestimmten in der Lösung Si und Cl. Die Cl-Menge betrug 0.9 mg entsprechend  $\frac{1}{2}$  ccm HCl.

Si: 0.0167 g, entsprechend 13.3 ccm  $\text{SiH}_2(\text{O})$  (als Gas). Da 47 ccm  $\text{SiH}_2(\text{O})$ , d. i. das Volumen des angewendeten  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , hätten entstehen können und zunächst auch wohl annähernd entstanden waren, betrug die Ausbeute nach dem zweiten Destillieren nur noch 30 % der Theorie. Der größere Rest hatte bei der Darstellung und bei den Destillationen durch Polymerisation seine Flüchtigkeit verloren.

0.0167 g Si entsprechen 0.0273 g  $\text{SiH}_2(\text{O})$ . Hieraus und aus dem — allerdings nur annähernd bestimmten — Volumen des flüssigen Prosiloxans berechnet sich die Dichte des letzteren zu etwa 0.6. Eine einwandfreie Tensionsbestimmung ließ sich wegen des hartnäckigen Zurückhaltens von etwas HCl durch die Substanz, sowie wegen der bald einsetzenden Hydrolyse nicht vornehmen. Die Tension des von HCl möglichst befreiten Präparats betrug gleich nach der Isolierung bei Zimmertemperatur ( $18^{\circ}$ ) etwa 11 mm. Daß sie höher war als 4 mm, folgte aus den bei der Darstellung beobachteten Drucken. Denn andernfalls hätte sich das Prosiloxan in dem gasförmigen Reaktionsgemisch nicht halten können.

Über die Molekulargröße des flüssigen Prosiloxans sagte dieser Versuch noch nichts aus. Er bot im übrigen ein neues Beispiel dafür, einen wie guten Einblick die genaue, mit Gasdruckmessungen verbundene Verfolgung einer solchen Reaktion durch das Vakuum-Verfahren ermöglicht.

Bei einem zweiten, ähnlich durchgeführten Versuch arbeiteten wir schneller, um die Polymerisation tunlichst hintanzuhalten. Von 49.7 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ausgehend, konnten wir aus den zunächst in flüssiger Luft kondensierten Reaktionsprodukten (1.6 ccm Wasserstoff waren bei der Reaktion entstanden) bei  $-137^\circ$  bis  $-100^\circ$  in  $1\frac{1}{2}$  Stunden 97.2 ccm fast reinen Chlorwasserstoff herausdestillieren, d. i. wieder fast die theoretische Menge (99.4 ccm). Die Ausbente an flüchtigem Prosiloxan betrug diesmal etwa 60% der Theorie. Wir destillierten zu der dauernd kalt gehaltenen Flüssigkeit gleich im Vakuum etwas Benzol und brachten alles rasch auf Zimmertemperatur. Der größte Teil des Prosiloxans ging in Lösung, der Rest, etwa  $\frac{1}{3}$ , blieb ungelöst. Dascheinbar homogene flüssige Prosiloxan hatte also offenbar aus verschiedenen, sich in der Löslichkeit unterscheidenden Polymeren bestanden.

Die Löslichkeit des Prosiloxans in Benzol ermöglichte uns die Molekulargewichtsbestimmung. Ein erster dahin zielender Versuch, bei welchem wir das Prosiloxan wie vorher, doch in größerer Menge darstellen wollten (123.4 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und 123.7 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , also genau die berechnete Menge) und einen größeren Reaktionskolben ( $13\frac{1}{2}$  l Inhalt) benutzten, hatte ein wenig befriedigendes Ergebnis. Die Reaktion ging anders als früher, da ihr augenscheinlich die Oberflächenbeschaffenheit des (mit aller Sorgfalt gereinigten, aber alten) Glaskolbens ungünstig war. Auch die ungewöhnlich hohe Temperatur ( $24^\circ$ ) mochte schädlich wirken. Kaum war das  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  zum Wasserdampf getreten, als sich der Kolben, und zwar in seinen einzelnen Teilen recht verschieden stark, mit flüssigen und festen Kondensationsprodukten zu beschlagen begann, ein ebenso überzeugender, wie unerwünschter Beweis für den außerordentlichen Einfluß des Gefäßmaterials auf die Haltbarkeit des flüchtigen Prosiloxans. Die Druckerhöhung blieb diesmal denn auch sehr klein (Druck des Wassers: 7.5 mm, nach Einlassen des  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ : 15.8 mm; Ansteigen bis auf 16.5 mm, dann wieder Fallen auf 16.1 mm. Berechneter Enddruck: 22.5 mm). Ein erheblicher Teil des  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  entzog sich der Hydrolyse; offenbar wurde auch Wasserdampf durch das polymere nichtflüchtige Prosiloxan gebunden. Wir fanden später nur 203 ccm HCl statt der berechneten 247 ccm. Da der Beschlag im Kolben ersichtlich schnell zunahm, kondensierten wir den Kolbeninhalt schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde, entfernten bei  $-133^\circ$  den Chlorwasserstoff durch einstündiges Destillieren vollständig (schließlich destillierte gar nichts mehr ab) und destillierten zu dem Rückstand 12 ccm (flüssig) Benzol, das beim Auftauen die siliciumhaltige Substanz fast restlos aufnahm. Die benzolische Lösung wurde zur Gefrierpunktsbestimmung (Beckmann-Apparat mit magnetischem Rührer) benutzt und dann durch Behandeln mit Natronlauge, Messen des hierbei entwickelten Wasserstoffs, Bestimmen des Si und Cl analysiert. Die Analysen wurden mehrfach

ausgeführt und stimmten gut überein. Die gemessene Wasserstoff-Menge stand genau in dem nach den Gleichungen:  $\text{SiH}_2(\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$  bzw.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2 + 2 \text{HCl}$  berechneten Verhältnis zum Si-Gewicht. Gefrierpunktserniedrigung:  $0.182^\circ$ . 1 g benzolische Lösung enthielt 0.42 ccm Chlor, entsprechend 0.42 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , und 2.63 ccm  $\text{SiH}_2(\text{O})$  (als Gase von  $0^\circ$  und 760 mm berechnet). 2.63 ccm  $\text{SiH}_2(\text{O})$  entsprechen 5.44 mg  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ .

Von den  $0.182^\circ$  Gefrierpunktserniedrigung entfielen  $\frac{4.9 \cdot 0.42}{22.4} = 0.092^\circ$  auf das gelöste  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (4.9 = molare Gefrierpunktserniedrigung des Benzols; 22.4 = Gas-Molvolumen), also  $0.090^\circ$  auf das gelöste Prosiloxan. Hieraus berechnete sich das Molekulargewicht des letzteren zu  $\frac{4.9 \cdot 5.44}{0.090} = 296$ . Dieser Wert entspricht etwa dem 6-fachen Molekulargewicht, der Formel  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_6$  (ber. 278). Die Bestimmung war etwas unsicher, weil es, wenn auch nach unseren Beobachtungen und Analysen sehr wahrscheinlich, doch nicht gewiß war, daß das Chlor in der Benzollösung nur als unangegriffenes  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  vorlag.

Da sich zeigte, daß die benzolische Lösung des Prosiloxans ziemlich wasserbeständig war, ergab sich eine weit einfachere Darstellung einer solchen Lösung durch Behandeln einer Lösung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (33.7 ccm) in Benzol (12 ccm) mit Wasser. Die Reaktion  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_2(\text{O}) + 2 \text{HCl}$  vollzieht sich hierbei sehr glatt.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  wird von Benzol reichlich aufgenommen.

Wir schüttelten die  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung schnell dreimal mit je 30 ccm Wasser, filtrierten die nun  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  enthaltende benzolische Flüssigkeit und bestimmten ihren Gefrierpunkt. Die erste Ablesung erfolgte 20 Minuten nach dem Zusammenbringen des  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  mit dem Wasser. Dieses nahm bei der Reaktion den ganzen Chlorwasserstoff, aber nur wenig Siliciumverbindung auf; es entwickelte beim Alkalischemachen noch nicht 4 ccm Wasserstoff, entsprechend 2 ccm  $\text{SiH}_2(\text{O})$  bzw.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Der Gefrierpunkt des reinen Benzols wurde an einer ebenso mit Wasser geschüttelten und filtrierten, also gleichfalls feuchten Probe bestimmt (der Gefrierpunkt lag etwa  $0.03^\circ$  tiefer als derjenige des trocknen Benzols). Die Gefrierpunktserniedrigung war bei der ersten Messung  $0.076^\circ$  (I); nachdem die Prosiloxan-Lösung noch eine Viertelstunde bei Zimmertemperatur gestanden hatte,  $0.074^\circ$  (II); nachdem die Lösung eine weitere Stunde gestanden hatte,  $0.068^\circ$  (III). Ihr Kleinerwerden bewies die dauernde Polymerisierung des gelösten Prosiloxans. Analyse der praktisch chlorfreien (Zersetzung mit Natronlauge; Prüfung mit Silberlösung: nur schwache Opalescenz) Lösung: 5.0 ccm = 4.40 g Lösung lieferten, mit 5-proz. Natronlauge zersetzt, 19.88 ccm Wasserstoff entsprechend  $\frac{19.88}{2}$  ccm = 9.94 ccm = 20.55 mg  $\text{SiH}_2(\text{O})$ , d. h. 1 ccm enthielt 1.99 ccm  $\text{SiH}_2(\text{O})$  (als Gas). Eine andere Analyse ergab 1.95 ccm  $\text{SiH}_2(\text{O})$  im ccm.

In der alkalischen ersten Probe bestimmten wir das als Silikat vorliegende Silicium: 26.95 mg  $\text{SiO}_2$  entsprechend 12.65 mg Si und 20.69 mg  $\text{SiH}_2(\text{O})_n$ , in bester Übereinstimmung mit dem aus der Wasserstoffmenge abgeleiteten Wert 20.55 mg. Auf 4.38 g Benzol kam also 0.0206 g gelöstes Prosiloxan. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen ergaben sich die Molekulargewichte I. 302, II. 311, III. 338. Ber. für  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_6$ : 278, für  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_7$ : 324, für  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_8$ : 370.

Wie bei der früheren Bestimmung, bei welcher das Prosiloxan erst isoliert und dann in Benzol gelöst war, entsprach also auch hier das Molekulargewicht<sup>1)</sup> des Prosiloxans in frischer Lösung etwa dem sechsfachen Molekül, dem Hexasil-hexoxan,  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_6$ . Beim Stehen der Lösung erfolgte weitere Polymerisierung.

Nach Abdunsten des Benzols hinterblieb eine dickliche, klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, die nach 24 Stdn. noch glasklar, aber schon beinahe fest war. Bei längerem Stehen traten rundliche undurchsichtige Teile auf. Offenbar entstanden dabei noch wesentlich höhere Polymerisationsstufen des Prosiloxans als in der benzolischen Lösung. Einige Reaktionen der Lösung: Mit Wasser Trübung und nach stundenlangem Stehen allmählich einsetzende Wasserstoff-Entwicklung; mit Kupfersulfat-Lösung keine Veränderung; mit Silbernitrat-Lösung sofortige Silberabscheidung (Analogie mit Dioxo-disiloxan,  $[\text{SiH}(\text{O})_2\text{O}]$ ); mit Natronlauge schnelle Reaktion:  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ <sup>2)</sup>; mit wäßrigem Ammoniak ähnliche Zersetzung unter Entwicklung desselben Volumens Wasserstoff. Die bei der Hydrolyse entstehende Kieselsäure blieb in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst; augenscheinlich trat sie in der niedrigmolekularen Form auf, für welche nach R. Schwarz<sup>3)</sup> die Bildung wasserlöslichen Ammoniumsilikates charakteristisch ist.

In Kürze seien noch einige vergebliche Versuche zur Darstellung von Prosiloxan aus  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und Metalloxyden erwähnt. Bleioxyd (im Vakuum bei 100° sorgfältigst getrocknet) reagierte (Vakuum-Apparatur) bei Zimmertemperatur mit  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  nicht erkennbar. Bei 100° verschwand das  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (19 ccm) im Laufe einiger Stunden; ein kleineres Volumen (6½ ccm) hauptsächlich aus Wasserstoff bestehenden Gases trat an seine Stelle. Das Bleioxyd färbte sich teilweise schwarz, offenbar infolge Reduktion. Nach dem Lösen in Essigsäure hinterließ es einen Rückstand von reiner Kieselsäure. Die Hauptreaktion dürfte in der vorübergehenden Bildung von Prosiloxan

<sup>1)</sup> Als Durchschnittswert aufzufassen. Das gelöste Prosiloxan enthielt sicher verschiedene Polymere.

<sup>2)</sup> Formaldehyd wird bekanntlich durch Alkali unter gewissen Bedingungen ebenfalls oxydiert, jedoch nur bis zur Ameisensäure.

<sup>3)</sup> B. 52, 601 [1919].



und in dessen reduzierender zur Entstehung von Kieselsäure und Blei führender Einwirkung auf das Bleioxyd bestanden haben. Ähnlich verhielt sich Silberoxyd (8 g, carbonat- und wasserfrei; aus Silbernitrat-Lösung und Barytlauge hergestellt, durch 40-stündiges Erhitzen auf 100° unter dauerndem Abpumpen des Wasserdampfes mit der Quecksilber-Diffusionspumpe getrocknet) gegenüber  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Hier erfolgte kräftige, von Erwärmung begleitete Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (19 ccm) verschwand schnell bis auf einen sehr kleinen Gasrest (0.2 ccm), der nach seinem Verhalten beim Kondensieren und beim späteren Behandeln mit Natronlauge offenbar etwas Prosiloxan enthielt. Das Silberoxyd zeigte zunächst einen weißlichen Anflug (wohl  $\text{AgCl}$  und polymeres Prosiloxan); dieser färbte sich allmählich dunkel (Reduktion zu metallischem Silber).

Mit demselben Silberoxyd prüften wir sein Verhalten gegenüber Monochlor-monosilan,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  (20.3 ccm). Bei Zimmertemperatur augenblickliche Reaktion. Zurückgehen des Gasvolumens zunächst auf etwa die Hälfte; nach 12 Stdn. waren an Gas nur noch etwas Wasserdampf und eine Spur Wasserstoff vorhanden. Es scheint, daß sich anfangs gasförmiges Disiloxan,  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ <sup>1)</sup>, gebildet hatte ( $2\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{Ag}_2\text{O} = (\text{SiH}_3)_2\text{O} + 2\text{AgCl}$ ), und daß dieses dann das Silberoxyd allmählich reduzierte ( $(\text{SiH}_3)_2\text{O} + 6\text{Ag}_2\text{O} = 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 12\text{Ag}$ ). Das Silberoxyd hinterließ nach Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und Ammoniak Häutchen von reiner Kieselsäure.

Zusammenfassung der das Prosiloxan betreffenden Versuchsergebnisse: Prosiloxan entsteht, wenn  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  mit der berechneten Menge Wasserdampf in großer Verdünnung reagiert, zunächst als monomeres gasförmiges  $\text{SiH}_2(\text{O})$ . Es polymerisiert sich, beim Aufbewahren als Gas langsamer, beim Kondensieren durch Abkühlung sofort, zu flüssigen und festen Siloxanen  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ . Die flüchtigsten dieser Polymerisierungsprodukte sind benzol-löslich. Sie haben dem Hexasil-hexoxan,  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_6$ , entsprechende und noch höhere Molekulargewichte. Die festen, kieselsäure-ähnlichen, unlöslichen Formen des Prosiloxans sind offenbar noch erheblich stärker polymerisiert. Prosiloxan aller Polymerisationsstufen wird durch Lauge sofort unter Bildung von Silicat und Wasserstoff zersetzt:  $\text{SiH}_2(\text{O}) + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ . Benzolische Lösungen lassen sich leicht durch Behandeln einer Lösung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in Benzol mit Wasser darstellen; sie sind gegen Wasser ziemlich beständig, reduzieren Silbernitrat-Lösung in der Kälte, lassen Kupfersulfat-Lösung unverändert.

<sup>1)</sup> B. 50, 1754 [1917].

Das Prosiloxan zeigt gegenüber dem Formaldehyd deutlich die beiden charakteristischen Unterschiede, durch welche die Chemie des Siliciums von derjenigen des Kohlenstoffs vor allem abweicht<sup>1)</sup>: Ueberwiegen der Sauerstoff-Affinität (daher leichteres Abgeben von Wasserstoff, stärkere Reduktionskraft der Hydridverbindungen; vergleiche die Reduktion des Wassers zu Wasserstoff:  $\text{SiH}_2(\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ ) und die außerordentliche Polymerisationsneigung der Si-O-Verbindungen (der Siloxane, Kieselsäure usw.), welche die für die Kohlenstoff-Chemie ungewöhnlich hohe Polymerisationsfähigkeit des Formaldehyds noch weit übertrifft.

**209. Richard Anschütz, Josef Kallen und Karl Riepenkröger: Über eine Methode zur Darstellung aromatischer Selenosäuren: *p*-Xylol- und *o*-Xylol-selenosäure<sup>2)</sup>.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. August 1919.)

Einleitung.

Aus der Selensäure versuchte ich vor einigen Jahren mittels Methoden, nach denen sich die Anhydride vieler Dicarbonsäuren bereiten lassen, das noch unbekannte Selentrioxyd oder Selensäureanhydrid darzustellen. Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der Unterstützung von Hrn. Dr. Josef Kallen zu erfreuen, der einige Zeit nach Kriegsbeginn auf meine Bitte in Stellvertretung des im Felde stehenden cand. chem. Engelbert Rhodius eine zeitlang mein Privatassistent war. Das gesteckte Ziel wurde bis jetzt nicht erreicht. Auf der leichten Reduzierbarkeit der Selensäure beruhende Nebenreaktionen, die ich dann nicht weiter verfolgte und auf die ich hier nicht näher eingehen will, traten sowohl bei Anwendung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Trichloracetylchlorid und Trichloressigsäureanhydrid als auch bei Anwendung von indifferenten Verdünnungsmitteln ein. Als wir jedoch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Selensäure *p*-Xylol als Verdünnungsmittel anwendeten, entstand in sehr guter Ausbeute, die noch nicht bekannte *p*-Xylol-2-selenosäure, deren Kalium-, Barium- und Silbersalz

<sup>1)</sup> Vergl. B. 50, 170 [1917].

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteilungen vgl. Sitzungsberichte der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde 1916, 24. Jan., S. 10, 1917, 18. Dez., S. 23, 1918, 17. Dez., S. 14.