

16. **Alfred Stock und Carl Somieski: Siliciumwasserstoffe, XII.: Zur Kenntnis des Disiloxans, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$.**

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

(Eingegangen am 21. November 1922.)

$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ wurde früher als Gas bei der Zersetzung von SiH_3Cl (oder SiH_3Br) mit Wasser erhalten, indem offenbar zunächst gebildetes $\text{SiH}_3(\text{OH})$, trotz der Gegenwart überschüssigen Wassers, Wasser abspaltete; Nebenreaktionen beschränkten die Ausbeute auf die Hälfte der theoretischen¹⁾.

Wir befaßten uns mit dem Disiloxan noch einmal, um zu prüfen, ob man von ihm durch Wasser-Entziehung zum Disilen, Si_2H_4 , kommen könne. Dies erwies sich als unmöglich. Einige dabei gemachte Beobachtungen seien hier mitgeteilt.

Zur Darstellung des Disiloxans.

Die unbefriedigende Ausbeute bei der Darstellung des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil des SiH_3Cl bei der Hydrolyse in nichtflüchtige, sich langsam unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzende Stoffe übergeht. Neue Versuche, bei der Entfernung des Halogens freies Wasser zu vermeiden, führten leider zu keinem besseren Ergebnis als die früher herangezogene Reaktion zwischen SiH_3Cl und $\text{Ag}_2\text{O}^2)$. Wir ließen jetzt SiH_3Cl statt mit Wasser mit Hydraten, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, unter verschiedenen Bedingungen und Mengenverhältnissen reagieren: einerseits blieb viel SiH_3Cl unangegriffen, andererseits ging die Hydrolyse unter Wasserstoff-Entwicklung weiter; das Kupfersalz wurde auch unter Braunfärbung reduziert.

So kehrten wir zur Zersetzung des SiH_3Cl mit Wasser zurück. Indem wir das Chlorid zunächst mit einer ganz kleinen Menge Wasser behandelten und dann erst das schon gebildete $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ mit mehr Wasser einige Male wuschen — alles bei 0° und möglichst schnell —, kamen wir auf 55—60% Ausbeute, d. h. bis zu 30 ccm $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ aus 100 ccm SiH_3Cl . Das bei der Reaktion benutzte Wasser enthielt wieder reduzierende Substanzen und gab beim Stehen selbstentzündliches Gas ab; offenbar entstand durch die Reduktionswirkung des naszierenden Wasserstoffs SiH_4 .

Das $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ wurde nach dem Vakuum-Verfahren durch fraktionierte Destillation sorgfältig gereinigt. Im ganzen stellten wir 100 ccm reines Gas her. Tensionen und Schmelzpunkt (scharf bei -143.6°) stimmten mit den früher angegebenen überein.

¹⁾ Stock, Somieski und Wintgen, B. 50, 1751 [1917].

²⁾ Stock und Wintgen, B. 52, 1859 [1919].

Verhalten des Disiloxans beim Erwärmen.

Das Gas wurde in einem einseitig geschlossenen Glasrohr gleichmäßig erhitzt (Aluminiumblock). An das offene Rohrende schlossen sich eine U-förmige Vorlage, ein Schwimmerventil und unsere zum Einfüllen des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und zur Untersuchung der Reaktionsprodukte dienende Vakuum-Apparatur¹⁾ an.

30.2 ccm $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$. 48 Std. bei 200° , eine weitere Stunde bei 300° : noch keine Spur Veränderung. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 400° beginnende, noch geringfügige Zersetzung; es ließen sich nachweisen: 2 ccm Wasserstoff, einige ccm SiH_4 , ein dünner, teils weißer, teils gelber Beschlag im erhitzten Rohr und einige Tröpfchen einer schwerflüchtigen Flüssigkeit, die beim Stehen glasig erstarrte und diesem Verhalten nach polymeres Prosiloxan, $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ ²⁾, war. Bei weitem die Hauptmenge des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ fand sich noch unverändert vor. Die Wärmebeständigkeit des Disiloxans ist also auffallend groß, ein neuer Beweis für die Festigkeit der Kette $:\text{Si}.\text{O}.\text{Si}:$.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Disiloxan.

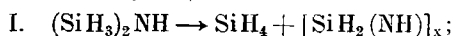
Apparatur ähnlich der vorher benutzten. Als wir $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ mit Phosphorpentoxyd, das über Glaswolle gestäubt und bei der Herrichtung der Apparatur ziemlich feucht geworden war, bei Zimmertemperatur in Berührung ließen, setzte alsbald eine langsame Reaktion ein. Nach mehreren Tagen war das Disiloxan ganz verschwunden. An seiner Stelle fanden wir: wenig Wasserstoff (etwa 5 Vol.-Proz. des ursprünglichen $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$), sehr viel SiH_4 (mehr als das Anfangsvolumen), ein glasartiges, kaum sichtbares Kondensat, welches mit wäßrigem Ammoniak Wasserstoff und Kieselsäure lieferte und allen seinen Eigenschaften nach polymeres Prosiloxan war; das Phosphorpentoxyd löste sich beim Behandeln mit Wasser nicht mehr vollständig, sondern hinterließ unter Entwicklung schwachen PH_3 -Geruchs einen Rückstand, der augenscheinlich aus bräunlichen Reduktionsprodukten des Pentoxyds und aus polymeren höheren Hydrolyisierungsstufen des SiH_4 , wie $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, $([\text{SiH}(\text{O})_2\text{O}]_x$ u. dgl., bestand. Der wesentliche Verlauf der Reaktion erinnerte an die früher beschriebene³⁾, eben-

¹⁾ B. 54 (A), 142 [1921]. Gasvolumina auf 0° , 760 mm reduziert.

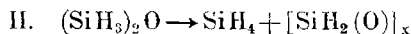
²⁾ Stock, Somieski und Wintgen, B. 50, 1761 [1917]; 52, 1851 [1919].

³⁾ Stock und Somieski, B. 54, 752 [1921].

falls bei Zimmertemperatur erfolgende Spaltung des dem $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ entsprechenden Imids, $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$:



er ließ sich hier durch die Gleichung:



wiedergeben.

Das Wesen der Reaktion erhellte aus folgenden Versuchen:

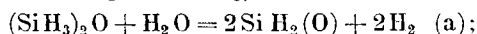
Bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit bewirkte Phosphor-pentoxyd keine Veränderung des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$.

Enthielt das Pentoxyd nur Spuren Feuchtigkeit¹⁾, so veranlaßte es eine geringe, bald aufhörende Zersetzung des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$: es entstanden etwas Wasserstoff, SiH_4 und feste Oxydationsprodukte der erwähnten Art, $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ u. dgl., und zwar nicht nur im Pentoxyd, sondern auch in dessen Nähe auf der Glaswand, ein Zeichen dafür, daß sie sich durch Polymerisierung zunächst noch flüchtiger Stoffe gebildet hatten.

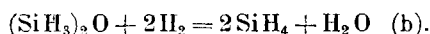
War der H_2O -Gehalt des Pentoxyds größer, so ging die Reaktion weiter. Bei Anwendung von 25.8 ccm $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und 0.2 g Pentoxyd, dem durch mehrfache Behandlung mit ungetrockneter Luft Feuchtigkeit zugeführt war, fanden wir nach 5-tägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur: 1.4 ccm H_2 , 3.4 ccm SiH_4 , 22.1 ccm unverändertes $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$. Vom Disiloxan hatten also 25.8 ccm — 22.1 ccm = 3.7 ccm reagiert, d. h. dem Volumen nach etwa so viel, wie sich SiH_4 gebildet hatte. Dies entspricht der obigen Reaktionsgleichung II.

Für den Verlauf dieser, zuvor recht merkwürdig erscheinenden Zersetzung des Disiloxans ergeben sich nunmehr die folgenden Schlußfolgerungen:

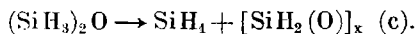
Die Reaktion beginnt mit einer Hydrolyse (Spuren von Wasser sind für ihre Einleitung notwendig):



es wird also durch das Wasser, wie so oft, an Si gebundener Wasserstoff durch OH bzw. O ersetzt. Das zunächst flüchtige Pro-siloxan kondensiert sich in bekannter Weise schnell zu nicht-flüchtigen Polymeren. Der bei der Reaktion freiwerdende naszierende Wasserstoff verschwindet größtenteils, indem er noch unzersetztes $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ zu SiH_4 reduziert:



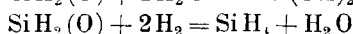
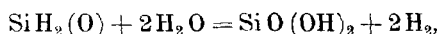
SiH_4 ist gegen Wasser (bei Abwesenheit von Alkali) beständig. Das nach (b) zurückgebildete Wasser hydrolysiert neue Mengen $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ nach (a) und so fort. Das Wasser wirkt also gewissermaßen als Katalysator für die Gesamtreaktion:



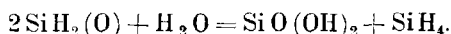
¹⁾ Wir ließen es vorübergehend mit einigen ccm ungetrockneter Luft in Berührung.

Wird es während der Reaktion entfernt, so kommt diese zum Stillstand. So ist es, wenn man $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ mit Phosphorpentoxyd zusammenbringt (s. oben), welches nur ganz oberflächlich Spuren Feuchtigkeit aufgenommen hat; die kleine Wassermenge wird allmählich von dem überschüssigen trocknen Pentoxyd gebunden und ihrer katalytischen Tätigkeit entzogen.

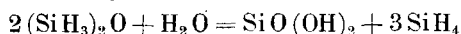
Neben $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ dürften bei Gegenwart von mehr Wasser infolge weiterer Hydrolyse auch $([\text{SiH}(\text{O})_2\text{O}]_x)$, sowie $[\text{SiO}(\text{OH})_2]_x$, Kieselsäure, auftreten, so daß sich dann auch Reaktionen abspielen wie:



oder (unter Zusammenziehung dieser beiden):

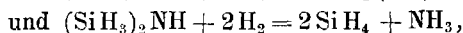


Unter solchen Umständen kann sich der Zerfall des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ im Sinne der Gleichung:



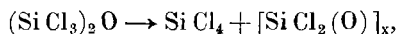
vollziehen. Derartig große Mengen SiH_4 wurden von uns gefunden.

Höchst wahrscheinlich spielen dieselben Reaktionen eine Rolle bei der Zersetzung des Disiloxans in der Hitze (s. oben) und bei den Verlusten, mit denen die Darstellung des $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ verknüpft ist. Sie werfen auch Licht auf das bisher dunkle ähnliche Verhalten der entsprechenden stickstoff-haltigen Abkömmlinge des SiH_4 . Der schon erwähnte Selbstzerfall nach Gleichung I wird über die Zwischenstufen:



die Seitenstücke zu den obigen Gleichungen (a) und (b), gehen und dabei das NH_3 — wie dort das H_2O — katalytisch wirken.

Auch die Zersetzung des perchlorierten Disiloxans, $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$, in der Hitze erinnert an die obigen Reaktionen. Dabei entstehen SiCl_4 und eine große Zahl sauerstoff-reicherer Oxychloride des Siliciums. Die Hauptprodukte sind¹⁾ SiCl_4 und polymeres $\text{SiCl}_2(\text{O})$. Wiederum tritt also eine unseren Gleichungen entsprechende Reaktion,



in den Vordergrund. Sie spielt sich allerdings erst bei hoher Temperatur ab, und ihre Zwischenstufen sind wenig deutlich.

¹⁾ Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 7, 471 [1876].