

## Über das Siloxen und seine Derivate.

Von H. KAUTSKY und G. HERZBERG.

Die Reaktion zwischen Calciumsilicid  $\text{CaSi}_2$  und Chlorwasserstoffsäure führten unter milden Bedingungen zur Bildung einer farblosen einheitlichen Verbindung, dem Oxydisilin, von der Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{OH}_2$ .<sup>1)</sup> Dieser feste unlösliche Stoff, der pseudomorph nach dem Calciumsilicid ist, reagiert nun überraschenderweise wieder unter Beibehaltung des festen Zustandes und derselben äußeren Gestalt quantitativ mit Brom, wobei ein stöchiometrisch zusammengesetztes Bromid, das Silikalbromid  $\text{Si}_2\text{OHBr}$ , entsteht. Durch Wasser wird diese gelbgrüne Verbindung vollkommen zu einer entsprechenden Oxyverbindung hydrolysiert, die auffallend dunkelrot gefärbt ist, eine Reaktion, die besonders charakteristisch für diese Bromverbindung ist. Das Oxydisilin ist als niederste definierte Oxydationsstufe vorläufig der Ausgangspunkt aller weiteren chemischen Untersuchungen an den aus dem Calciumsilicid hergestellten Verbindungen geworden. Daher war es für uns von besonderem Interesse, den inneren Aufbau und weitere chemische Umsetzungen dieser Verbindung kennen zu lernen. Die nächstliegende Aufgabe war die Einwirkung der Halogene auf Oxydisilin unter verschiedenen Bedingungen weiter zu verfolgen, da die Bromierung zu einem einheitlich zusammengesetzten Körper geführt hatte.

Aus später dargelegten Gründen haben wir den Namen Oxydisilin in Siloxen umgeändert, welcher den neugefundenen Tatsachen Rechnung trägt. Er wird im folgenden immer gebraucht werden.

### Experimenteller Teil.

Das Siloxen wurde hergestellt aus Calciumsilicid und alkoholischer Salzsäure nach einer in einer vorausgehenden Arbeit gegebenen Vorschrift.<sup>1)</sup>

Wir hatten technisch dargestelltes Silicid von zwei Firmen zur Verfügung, das nach verschiedenen Methoden erhalten wird. Das aus Calciumoxyd und Silicium von der Firma Goldschmidt in Essen dargestellte wurde zu quantitativen Arbeiten benutzt, das aus Calciumcarbid und Siliciumdioxyd gewonnene von dem Consortium für elektrochemische Industrie in München uns zur Verfügung

gestellte Silicid zeigt etwas mehr Verunreinigungen und wurde bisher meist für qualitative Untersuchungen herangezogen.\*) Die Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus elementarem Silicium und Eisensilicid  $\text{FeSi}_2$ . Sie sind nur zum Teil durch Abschleimen von den in Frage kommenden Siliciumverbindungen abzusondern, stören aber bei den Reaktionen wegen ihrer Unangreifbarkeit nicht und sind bei den Analysen leicht getrennt zu bestimmen.

### 1. Reaktionen des Siloxens mit Halogenen.

Wir versuchten in Analogie zur Bromierung des Siloxens dieses zu jodieren in der Hoffnung, auch auf diesem Wege zu einer stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung zu gelangen. Während die Oxydation des Siloxens mit Brom zu einer durch das rote Hydroxyd gut charakterisierten Stufe führt, gelingt dies mit Jod nicht. Es wird zwar Jod unter Bildung einer schwach grünlich gefärbten Substanz aufgenommen, jedoch gibt diese mit Wasser keine Rotfärbung. Im übrigen verläuft aber die Jodierung der Bromierung durchaus ähnlich, wenn man eine Lösung von Jod in Benzol bei Zimmertemperatur auf das zu jodierende Siloxen einwirken läßt. Unter Entwicklung von Jodwasserstoff wird rasch Jod aufgenommen und eine Verbindung gebildet, die kaum Unterscheidungsmerkmale gegenüber dem Siloxen hat. Gibt man sie in Wasser, so tritt unter Hydrolyse ein deutlicher Farbenumschlag nach dunkelgelb ein. Zur quantitativen Untersuchung dieses Jodids wurde eine kleinere Menge in einer besonderen Apparatur\*\*) unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft dargestellt und analysiert, wobei die Verunreinigungen der Substanzen an Si und  $\text{FeSi}_2$  besonders bestimmt und in Abzug gebracht wurden. Die Analyse wurde mehrfach auch bei verschiedenen hergestellten Präparaten wiederholt.

Analyse des Monojodsiloxens.  
Silicium- und Jodbestimmung.

	Ausgangssubstanz		Verunreinigungen		Reines $\text{SiO}_2$	I in Milli- molen
	vor	nach	Si	$\text{FeSi}_2$		
	Abzug d. Verunreinigungen		in mg			
Ia	0,4955	0,4554	21,0	19,1	0,4590	1,301
Ib	0,7998	0,7564	12,3	31,1	0,7506	2,107
II	0,7191	0,6515	30,6	37,0	0,6697	1,930
III	0,2490	0,2263	9,6	13,1	0,2253	0,662

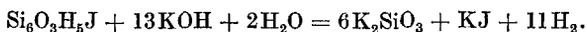
\*) Wir möchten an dieser Stelle beiden Firmen den besten Dank aussprechen.

\*\*) Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und der Analysen findet sich in der Dissertation von G. HERZBERG, Berlin 1924. Demnächst wird auch in einer weiteren Veröffentlichung genauer über die apparativen Methoden berichtet werden.

	Silicium % gefunden	Jod % gefunden	Verhältnis Si : J
Ia	47,30	36,26	6 : 1,026
Ib	46,57	35,35	1,015
II	48,24	37,60	1,043
III	46,73	37,14	1,063
Mittel gefunden	47,21	36,59	6 : 1,037
berechnet	48,52	36,27	6 : 1,000

Analyse Ia und Ib sind von demselben Präparat genommen. Man muß bei der Wertung der Analysenresultate berücksichtigen, daß die Körper außerordentlich unbeständig und nicht zu reinigen sind.

Bestimmung des Wasserstoffs nach der Gleichung:



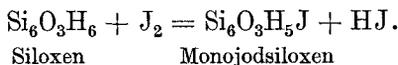
Bei den Verunreinigungen sind die Durchschnittswerte der obenstehenden Resultate genommen worden, da eine Bestimmung dieser bei der angewandten Methode nicht möglich ist.

Ausgangssubstanz . . . . .	92,0	98,6
freies Silicium berechnet . . . . .	3,2	3,4
Eisensilicid berechnet . . . . .	4,2	4,5
Reine Substanz . . . . .	84,6	90,7
Wasserstoff reduziert, gefunden in ccm . . . . .	62,21	86,26
Wasserstoff aus Silicium berechnet . . . . .	5,07	5,38
Wasserstoff gefunden . . . . .	57,14	62,88
Wasserstoff berechnet . . . . .	59,60	63,90

Alle Analysen ergaben das überraschende Resultat, daß Jod zu Silicium im Verhältnis 1 : 6 in der Verbindung enthalten ist. Die Konzentration der angewandten Jodlösung war auf dieses Zahlenverhältnis ohne Einfluß. Da die Ergebnisse innerhalb der bei der Methode zu erwartenden Fehlergrenzen übereinstimmten, muß angenommen werden, daß es sich tatsächlich um eine wohldefinierte Verbindung handelt. Aus der Art der Reaktion kann man sehen, daß diese jodhaltige Substanz aus dem Siloxen ohne tieferen Eingriff in das Molekül unter Ersatz von Wasserstoff durch Jod entstanden ist.

Das Siloxen dürfte demnach an Stelle des Jods ein Wasserstoffatom enthalten. Daß das Siloxen nicht der einfachen Formel  $\text{Si}_2\text{OH}_2$ , sondern einer polymeren entsprach, war wahrscheinlich, nur konnte man über den Grad der Polymerisation keinen Anhaltspunkt gewinnen. Nach dem oben Dargelegten müssen wir die Formel des Siloxens  $\text{Si}_2\text{OH}_2$  mindestens verdreifachen, um den Zusammen-

hang mit der Jodverbindung aufrecht zu erhalten. Die Reaktionsgleichung würde demnach lauten:



Das Monojodsiloxen besteht ebenso wie das Siloxen aus kleinen dünnen Lamellen, die ähnlich wie die Blätter eines Buches zu dickeren Blättchen übereinander geschichtet sind. Auch hier tritt uns wie bei der Bromierung des Siloxens die merkwürdige Tatsache entgegen, daß unveränderlich feste Körper rasch und vollständig durch und durch reagieren, wobei die äußerliche Form nicht verändert wird. Wir werden im folgenden noch ausführlicher auf diesen Umstand zurückkommen.

Das Monojodsiloxen ist eine schwach gelbgrüne Substanz von ebensolcher Fluoreszenz; das daraus mit Wasser entstehende Monooxysiloxen ist gelb und fluoresziert ebenfalls gelb.

Durch geringe Mengen Brom wird Jod im Jodsiloxen in Freiheit gesetzt. Größere Mengen oxydieren aber weiter und führen unter Bromwasserstoffentwicklung zum Tribromsiloxen, das dem Silikalbromid<sup>1)</sup> entspricht. Die für das Silikalbromid aufgestellte Formel  $\text{Si}_2\text{OHBr}$  mußte, um den Zusammenhang mit dem Siloxen und dem Jodsiloxen zu wahren, ebenfalls verdreifacht werden. Das Silikalbromid ist demnach ein Tribromsiloxen  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3\text{Br}_3$ . Bei der Diskussion der erhaltenen Resultate soll darauf noch näher eingegangen werden.

Wir versuchten nun weiter, durch Änderung der bei der Jodierung angewendeten Reaktionsbedingungen zu einer dem Tribromsiloxen entsprechenden Jodverbindung zu gelangen. Versuche in dieser Richtung blieben erfolglos, als die Einwirkung der Benzol-Jodlösung auf Siloxen bei gesteigerter Temperatur vorgenommen wurde. Es zeigte sich an Hand der Farbänderungen bei der Hydrolyse durch Wasser, daß die Stufe des monosubstituierten Siloxens nicht überschritten werden konnte. Dagegen gelang es auf zwei anderen Wegen, Jodverbindungen herzustellen, die in ihren Eigenschaften der Tribromverbindung sehr ähnlich waren. Erstens geschah dies durch Erhitzen von Siloxen mit Jod-Benzollösung im Bombenrohr und zweitens durch Einwirkung von Jod-Eisessiglösung auf Siloxen. Zur Ausführung des ersten Versuches wurde eine kleine Menge Siloxen mit einer bedeutend größeren Menge Jod, als zur Bildung der Trijodverbindung nötig war, in ein Bombenrohr ein-

geschlossen. Das Rohr wurde eine halbe Stunde auf 120—150° erhitzt. Nach dem Öffnen desselben zeigte sich neben viel unverbrauchtem Jod und reichlichen Mengen Jodwasserstoff ein gelblich-grüner Bodenkörper, der mit Wasser dunkelrot wurde. Der Körper fluoresziert wie das aus dem Tribromsiloxen gewonnene Hydroxyd rot und hat in allen seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit diesem. Auf dem zweiten, gänzlich anderen Wege kommt man ebenfalls zu dieser Substanz. Läßt man nämlich auf Siloxen in Eisessig gelöstes Jod bei höheren Temperaturen einwirken, so bleibt die Oxydation nicht beim Monoderivat stehen, sondern schreitet, nach der Farbänderung bei der Hydrolyse zu schließen, ungefähr bis zur Bildung von Trijodsiloxen fort.

Nach diesen Tatsachen war es naheliegend zu untersuchen, ob nicht auch die restlichen drei Wasserstoffatome des Tribromsiloxens durch Halogene ersetzbar seien. Wir nahmen nach den bisher gemachten Erfahrungen an mono- und trisubstituiertem Siloxen an, daß die höher substituierten Halogen- und besonders die daraus mit Wasser entstehenden Oxyverbindungen sehr intensiv und auch dunkler gefärbt sein werden. Da durch Jodieren ein Überschreiten der Tristufe nicht möglich scheint, so wurde versucht, ob Brom, das bereits bei Zimmertemperatur unter Petroläther glatt bis zum Tribromsiloxen oxydiert, unter veränderten Bedingungen nicht noch weiter substituierend wirken könnte. Es führten hier ähnliche Wege zum Ziel, wie sie bei der Bildung des Trijodsiloxens benutzt worden waren, nämlich die Einwirkung von Brom im Schießrohr und die von Brom-Eisessiglösung auf Tribromsiloxen. Als Lösungsmittel für Brom wurde bei dem Schießrohrversuche Siliciumtetrachlorid gewählt, weil eine Einwirkung des Broms auch bei erhöhter Temperatur und Druck darauf nicht zu befürchten war und auch die geringste Spur Feuchtigkeit von Siliciumtetrachlorid unter Bildung von Kiesel- und Salzsäure sofort vernichtet worden wäre. Die Bombenrohre wurden durchweg eine Stunde auf 130—150° erhitzt. Es stellte sich heraus, daß Brom unter den angegebenen Bedingungen auch weiter Wasserstoffatome im Tribromsiloxen zu ersetzen vermag. Wurde zum Tribromsiloxen soviel Brom gegeben, daß unter Entwicklung von Bromwasserstoff die restlichen drei Wasserstoffatome ersetzt werden konnten, so zeigte sich, daß im Rohr alles Brom verbraucht und ein gelber Körper entstanden war. Er wurde mit Petroläther ausgewaschen. Mit Wasser bildet er eine tiefschwarze Verbindung, die am Licht über braunrot ausbleicht. Der als Hexa-

bromsiloxen anzusprechende gelbe Körper fluoresziert grün, während die schwarze Hexaoxyverbindung eine dunkelrote Fluoreszenz zeigt. Läßt man Brommengen einwirken, die nicht sämtliche drei Wasserstoffatome des Tribromsiloxens zu ersetzen vermögen, so kommt man zu gelben Substanzen, die bei der Hydrolyse violettrote bis dunkelbraunviolette Oxyverbindungen bilden.

Bei allen Umsetzungen von Siloxen mit Halogen entsteht Halogenwasserstoff, und wir müssen demnach annehmen, daß die verschiedenen Bromierungen bzw. Jodierungen im wesentlichen einem immer gleichen Vorgange entsprechen, d. h. daß es sich bei diesen Umsetzungen um einen Ersatz von Wasserstoff im Siloxen ohne tiefere Konstitutionsänderungen handelt und daß mit zunehmender Substitution des Wasserstoffs eine zunehmende Farbvertiefung sowohl der Halogenverbindungen wie auch besonders der Oxyverbindungen einhergeht.

Es war zu erwarten, daß eine weitere Einwirkung von Brom, falls diese stattfindet, nach dem Ersatz sämtlicher substituierbarer sechs Wasserstoffatome des Siloxens eine tiefgreifende Veränderung bewirken würde, die augenfällig durch eine Änderung oder Vernichtung der Farbe hervortreten müßte. Es zeigte sich auch tatsächlich, daß bei Zugabe einer größeren Menge Brom, als der Bildung von Hexabromsiloxen entspricht, eine Zerstörung des Farbcharakters eintrat. In Abhängigkeit von der zugefügten überschüssigen Brommenge waren die bei Schießrohrversuchen erhaltenen Präparate kaum oder gar nicht gefärbt, und der für die Wasserstoffsubstitutionsprodukte des Siloxens charakteristische Farbumschlag bei der Hydrolyse blieb aus. Wir kommen auf diese Art zu höher oxydierten Verbindungen, die nicht mehr der Reihe der wasserstoffsubstituierten Siloxene angehören. Auch in Eisessig gelöst wirkte Brom ähnlich wie bei Schießrohrversuchen bei höherer Temperatur auf Tribromsiloxen weiter bromierend ein, wobei der Farbcharakter nach dem Entstehen des Hexabromids vernichtet wird.

Wie zu erwarten, wirkt Chlor auf Siloxen noch weit intensiver als Brom ein. Behandelt man Siloxen unter Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte mit Chlor, so wird es stufenweise chloriert und die Reaktion schreitet ähnlich wie beim Kochen von Tribromsiloxen mit Brom-Eisessiglösung bis zu der am stärksten gefärbten Verbindung unter Erwärmung fort. Bei weiterem Einleiten von Chlor kommt man aber zu ungefärbten Substanzen und schließlich unter vollständiger Aufspaltung des Moleküls und Zerstörung des Blättchen-

charakters zu flüssigen Verbindungen, unter denen das Endprodukt nach dem Siedepunkt  $\text{SiCl}_3\text{OSiCl}_3$  ist.

Die vorhergehenden Versuche haben gezeigt, daß die Halogene in stufenweise den Wasserstoff des Siloxens zu ersetzen. Je nach Anwendung von Jod, Brom oder Chlor unter verschiedenen Versuchsbedingungen kommt man zu verschiedenen halogenhaltigen Siliciumverbindungen. Alle diese Substanzen zeichnen sich durch intensive Färbungen aus, die besonders bei den durch Hydrolyse entstehenden Oxyverbindungen hervortreten; dabei beobachtete man bei den Halogenverbindungen mit zunehmendem Halogengehalt Farbvertiefung von grünlichgelb nach gelb, bei den entsprechenden Oxyverbindungen von gelb über rot und violett nach schwarz. Zwei Stufen Monojodsiloxen und Tribromsiloxen konnten quantitativ erhalten werden. Die Existenz des Hexabromsiloxens konnte bei verschiedenen Versuchen sehr wahrscheinlich gemacht werden, da bei der Überschreitung des Verhältnisses Silicium zu Halogen wie 6:6 eine grundlegende Veränderung der Eigenschaften der Verbindung eintritt.

## 2. Reaktionen der Halogensiloxene.

Durch die geschilderten Versuche wird aus den bisher unübersichtlichen Verwandlungen der festen Verbindungen, die sich vom Calciumsilicid ableiten, ein engeres Gebiet abgegrenzt, das sich mit den Verbindungen befaßt, die durch Substitution von Wasserstoff im Siloxen entstehen, und deren vorwiegendes Merkmal es ist, charakteristische Färbungen und Farbreaktionen zu geben. Dies ist eine der wenigen Unterscheidungen gegenüber der großen Anzahl unveränderlich fester farbloser Verbindungen, die gemeinsam mit den farbigen Substitutionsverbindungen des Siloxens starkes Reduktionsvermögen besitzen, eine Eigenschaft, die auf dem Vorhandensein von Si-Si-Bindungen oder Si-H-Bindungen beruht.

Um zu einer etwas weitergehenden Kenntnis dieser Wasserstoffsubstitutionsprodukte zu gelangen, wandten wir uns der Frage zu, wie weit charakteristische chemische Umsetzungen ohne Änderung der Oxydationsstufe an diesen Substanzen möglich sind, oder spezieller ausgedrückt, wie weit sich das Halogen in den Substitutionsprodukten gegen andere Substituenten austauschen läßt. Eine Reaktion dieser Art haben wir schon einige Male angeführt, es ist der Ersatz des Halogens durch Hydroxyd beim Hydrolysieren mit Wasser. Versuche, die quantitativen Verhältnisse

bei den Oxyverbindungen klarzulegen, schlugen bisher fehl, da die Empfindlichkeit der Oxyverbindungen gegenüber dem Hydrolysenwasser und der Luft so groß ist, daß die Versuche noch nicht genügend vorsichtig ausgeführt werden konnten, um gute, einheitliche Analysen zu erhalten.

Die Oxyverbindungen geben bei Zusatz stärkerer Säuren, wie Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure u. a. rasch in Verbindungen über, die grünlichgelb bis gelb gefärbt sind und die die betreffende Säure im Molekül enthalten. Es ist nach den bisherigen Kenntnissen über das Verhalten von Siliciumverbindungen eine, auffallende Tatsache, daß die Hydroxylgruppe in der Bindung SiOH so leicht durch Halogen oder Säuregruppen substituiert werden kann, daß also unter Wasserbildung Verbindungen entstehen, die Halogen- oder Säurereste am Silicium enthalten. Diesen Säureverbindungen konnte bisher keine größere Beachtung geschenkt werden, da einheitlich zusammengesetzte Oxyverbindungen nicht zur Verfügung standen.

Leicht ersetzbar ist das Halogen in den halogensubstituierten Siloxen durch basische Stoffe, wie Ammoniak und Amine.<sup>1)</sup> Da diese Versuche zu einigen Resultaten geführt haben, wollen wir näher darauf eingehen.

Vorversuche hatten gezeigt, daß gasförmiges Ammoniak auf reines Tribromsiloxen, das sich unter Äther befand, unter Bildung eines roten Körpers einwirkt. Dieser Stoff wurde mit großer Vorsicht hergestellt und analysiert. Darstellung und Analyse\*) gelangen trotz der außerordentlich großen Zersetzlichkeit der basischen Verbindungen befriedigend quantitativ.

Die Ergebnisse der Analyse des Triaminosiloxens waren folgende:

Ausgangssubstanz (Triaminosiloxen) . . . . .	1,2425
Si als Verunreinigung . . . . .	0,0372
FeSi <sub>2</sub> als Verunreinigung . . . . .	0,0176
<hr/>	
Reine Substanz . . . . .	1,1877
Reines SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,7458
Br in Millimolen . . . . .	6,32
NH <sub>3</sub> in Millimolen . . . . .	12,59

Berechnet auf Si<sub>6</sub>O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>:

	% gef.	% ber.
Si	29,47	30,17
NH <sub>3</sub>	18,05	18,15
Br	42,53	42,60

Si : NH<sub>3</sub> : Br = 6 : 6,11 : 3,07.

\*) Vgl. Anmerkung S. 136.

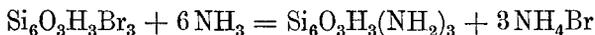
Umgerechnet auf  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$  durch Abzug des gefundenen Ammoniumbromids:

Reine Substanz . . . . .	1,1877
Ammoniumbromid . . . . .	0,6192
<hr/>	
Substanz frei von $\text{NH}_4\text{Br}$ . . . . .	0,5685
Reines $\text{SiO}_2$ . . . . .	0,7458
$\text{NH}_2$ in Millimolen . . . . .	6,27

	% gef.	% ber.
Si	61,59	63,14
$\text{NH}_2$	17,68	17,88

$\text{Si} : \text{NH}_2 = 6 : 3,04.$

Nach den Ergebnissen der Analyse stellt sich also heraus, daß, wie zu erwarten war, dem Körper die Bruttoformel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$  zukommt. Es zeigte sich aber, daß das entstandene Ammoniumbromid quantitativ in den Blättchen der Siliciumverbindung enthalten war, daß also auf ein Molekül Triaminosiloxen drei Moleküle Ammoniumbromid fielen. Man war vor die Frage gestellt, ob ein Stoff von der Zusammensetzung  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{NH}_3)_6\text{Br}_3$  entstanden sei oder ob das gebildete Ammoniumbromid so fein und gleichmäßig in den Blättchen verteilt ist, daß eine Entmischung, von der auch äußerlich nichts zu bemerken ist, nicht stattfinden kann. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Aminoverbindung mit flüssigen wasserfreien Ammoniak dargestellt und ausgewaschen. Es stellte sich nun heraus, daß die Aminoverbindung leicht völlig bromfrei erhalten werden konnte, daß also das Ammoniumbromid durch flüssigen Ammoniak weggewaschen wird. Die Reaktionsgleichung kann nach diesen Versuchen in der Form



aufgestellt werden. Es ist natürlich nicht ganz ausgeschlossen, daß ein Zwischenprodukt  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{NH}_3)_6\text{Br}_3$  entsteht.

Das Triaminosiloxen ist ein leuchtend roter Körper von ebensolcher Fluoreszenz. Es ist gegen Feuchtigkeit und Luft ganz außerordentlich empfindlich, viel mehr noch als die entsprechenden Oxyverbindungen; an der Luft verfärbt es sich sofort über grün nach grau, fängt Feuer und verbrennt zu Kieselsäure unter Ausscheidung einer braunen Substanz. Läßt man zu einem unter Stickstoff befindlichen Präparat langsam Luft zutreten, so tritt bereits bei äußerst geringen Mengen Sauerstoff starke rot bis rotgelbe Chemilumineszenz auf. In Wasser zersetzt sich die Substanz augenblicklich unter Ammoniak und Kieselsäurebildung.

Ähnlich wie mit Ammoniak verläuft die Reaktion mit organischen

Aminen. Gibt man zu dem unter Äther befindlichen Tribromsiloxen Äthylamin, so kommt man zu braunroten Substanzen, die ein dem Aminossiloxen durchaus gleichartiges Verhalten zeigen. Ein ganz besonders schön rotgefärbtes Präparat ist das Trianilinosiloxen, das einfach aus Bromsiloxen und Anilin gewonnen werden kann.

Es wurden auch die Amine der anderen Halogensiloxenderivate dargestellt und qualitativ untersucht. Wie zu erwarten war, zeigen sie den Oxyverbindungen ähnliche Farben. Das Monoaminossiloxen ist gelb, die höheren Aminoverbindungen sind rot bis violett und dunkler gefärbt. Die Fluoreszenz der Monostufe ist grün, die der Tri- und höheren Stufen rot wie die der Oxyverbindungen. Man kann also auch hier, ähnlich wie bei den Halogen- und Hydroxyderivaten eine Reihe von Wasserstoffsubstitutionsverbindungen des Siloxens und zwar mit Ammoniak oder Aminen erhalten.

### **3. Oxydativer Abbau des Siloxens.**

Die Gruppe von Oxydationsprodukten, die durch den stufenweisen Ersatz von Wasserstoff durch Halogen und durch die intensive Färbung der einzelnen chemischen Individuen charakterisiert ist, unterscheidet sich, wie schon früher erwähnt, scharf von einer großen Anzahl von Verbindungen, die unmittelbar durch Oxydation von Siloxen oder seiner Derivate mit Wasser oder Sauerstoff erhalten werden können. Diese Oxydationsvorgänge müssen andersartig verlaufen, denn man gelangt sofort zu farblosen Produkten, ohne je einen Übergang über farbige Verbindungen zu beobachten. So findet man, daß Siloxen in Wasser unter Wasserstoffentwicklung ohne Änderung der Farbe und des Blättchencharakters langsam oxydiert wird. Auch die farbigen Oxyverbindungen des Siloxens gehen bei Behandlung mit Wasser in ähnlicher Weise besonders rasch im Licht in farblose, höher oxydierte Substanzen über. Diese sind bisher nicht weiter untersucht worden, und man kann daher nicht mit Bestimmtheit sagen, ob es sich um einheitliche Produkte handelt. Wir dürfen aber vielleicht hoffen, daß sich auch hier einzelne Verbindungen herausarbeiten lassen, die einen klaren Zusammenhang mit dem Siloxen und seinen farbigen Derivaten erkennen lassen werden.

So naheliegend es war, die Untersuchung dieser farblosen, höher oxydierten Siliciumverbindungen vorzunehmen, mußten wir uns doch sagen, daß es vorläufig wichtiger war, nach Umsetzungen zu suchen, die uns unmittelbar zur Konstitutionsbestimmung

des Siloxens und seiner Wassertoffsubstitutionsprodukte dienen konnten.

Oxydationen an Siliciumverbindungen mit elementarem Sauerstoff oder Wasser führen zu Verbindungen, deren Bau viel komplizierter ist, als der der ursprünglichen Ausgangsverbindungen, da der Sauerstoff meist Bildung neuer Brückenbindungen von Siliciumatomen in Form von Si-O-Si bewirkt und so oft unübersichtliche Polymerisationen hervorrufen kann. Die Untersuchung solcher Verbindungen ist also noch viel mühsamer und schwieriger und zu Aufschlüssen über die Konstitution der einfachen Ausgangsverbindungen wenig geeignet. Anders liegt der Fall bei Einführung einwertiger Liganden, wie der Halogene oder organischer Gruppen, wie der Alkoxye. Hier kann man hoffen, durch Absättigen sämtlicher Siliciumvalenzen, die nicht mit Sauerstoff verbunden sind, mit diesen negativen Gruppen abbauend zu den einfachsten Bruchstücken des Siloxenmoleküls zu gelangen. Ein solcher Abbau ist von zweifachem Wert. Einerseits um auf die Konstitution des Siloxens Schlüsse zu ziehen und andererseits, um einen Anschluß dieser merkwürdigen Körperklasse an die bisher bekannten einfach gebauten Siliciumverbindungen zu finden. Bei solchen gewöhnlich flüssigen oder doch löslichen Stoffen, wie Siliciumhalogenverbindungen oder Kieselsäureestern, kommt man wieder in das Bereich einfacher physikalischer Bestimmungsmethoden, wie Siedepunkts-, Schmelzpunkts-Molekulargewichtsbestimmungen usw.

Es wurde also versucht, durch Einführung von Halogen oder organischer Komplexe einen oxydativen Abbau herbeizuführen, der lösliche bzw. flüssige Stoffe entstehen ließ.

Wie schon erwähnt, gibt Siloxen bei erschöpfender Chlorierung als Endprodukt Hexachlordisiloxan  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ . Gleichzeitig entstehen dabei intermediär feste und flüssige halogenhaltige Siliciumverbindungen, die noch nicht der Oxydationsstufe der Kieselsäure entsprechen, da sie noch Wasserstoffentwicklung mit Laugen zeigen.

Es sollte auch versucht werden, organische Gruppen unter Oxydation einzuführen, um zu sehen, ob man nicht auch auf diese Weise einen Abbau des Moleküls bewirken könnte, der zu ähnlich gebauten Endprodukten führte. Wir versuchten in Analogie zu der Reaktion des Siloxens mit Wasser, Alkohol an Stelle des Wassers wirken zu lassen, um Alkoxygruppen an Stelle der Si-Si bzw. Si-H-Bindungen einzuführen. Alkohol allein oxydiert die Verbindung nicht. Setzt man dagegen geringe Mengen wasserfreien Ammoniaks

hinzu, so wird die Reaktion augenblicklich eingeleitet, und das Siloxen geht rasch unter Gasentwicklung zum größten Teil in Lösung.<sup>1)</sup> Filtriert man den Alkohol ab, entfernt das Ammoniak durch Absieden im Vakuum und gibt dann den Alkohol in viel Wasser, so fällt sofort ein schweres, farbloses Öl aus, das in Alkohol, Benzol und Petroläther löslich ist. Die Reaktion wird durch wenig Ammoniak eingeleitet und geht ohne weiteren Zusatz bis zu Ende. Ammoniak dient also dabei als Katalysator. Das entstandene Produkt ist völlig ammoniakfrei.

Für die quantitative Untersuchung der Reaktion war besonders Methylalkohol geeignet, da er einerseits leicht wasserfrei zu erhalten ist, andererseits durch Abdestillieren im Vakuum leicht zu entfernen ist. Behandelt man eine größere Menge Siloxen, etwa 30 g, mit Methylalkohol und Ammoniak, filtriert nach beendeter Reaktion und befreit das Filtrat durch Vakuumdestillation von Ammoniak und Alkohol, so bleiben im Destillierkolben einige Kubikzentimeter eines Öles zurück, das nun der Vakuumdestillation unterzogen wird. Etwa 20—30% gingen bei 26 mm und 90—110° über. Der Rest blieb als zähe Masse zurück. Über 110° erhitzt, begann diese zu rauchen und sich zu zersetzen. Mit Alkalien entwickelte sie keinen Wasserstoff mehr, in Methylalkohol und Benzol war sie unlöslich. Das überdestillierte Öl wurde nun nochmals im Vakuum destilliert, wobei der weitaus größte Teil bei 100° und 26 mm überging. Dieses wurde der organischen Elementaranalyse und einer Siliciumbestimmung unterzogen. Stickstoff oder Ammoniak konnten in dem Öl nicht nachgewiesen werden, ein Zeichen, daß Ammoniak tatsächlich als Katalysator gewirkt hatte. Zur Siliciumbestimmung wurde eine abgewogene Substanzmenge mit 10%igem wäßrigem Ammoniak mehrere Male abgedampft, geglüht und gewogen. Das ursprüngliche Öl entwickelte mit Ammoniak keinen Wasserstoff mehr. Es war also bereits vollständig oxydiert. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in gewöhnlicher Weise durch die organische Elementaranalyse bestimmt. Das Ergebnis war folgendes:

	Siliciumbestimmung	Verbrennung
abgewogen:	0,2334 g Substanz	0,1875 g Substanz
gefunden:	0,1069 g SiO <sub>2</sub>	0,1955 g CO <sub>2</sub> 0,1203 g H <sub>2</sub> O

Die Berechnung ergibt folgendes Bild:

	Gefunden %	Berechnet % auf Si <sub>2</sub> O(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>
Si . . . . .	21,50	21,88
O (ergänzt zu 100%)	42,88	43,28
C . . . . .	28,44	27,83
H . . . . .	7,18	7,01

Die Substanz ist also im wesentlichen einheitlich. Um ganz sicher zu gehen, besonders um zu zeigen, daß zwei Siliciumatome im Molekül vorhadnen sind, wurde das Molekulargewicht aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt.

Ergebnis:

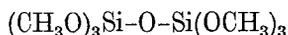
0,4134 g Substanz,  
24,162 g Benzol  
0,3347° Gefrierpunktsdepression.

Das Molekulargewicht ergab sich also zu:

$$\frac{100 \cdot 0,4134 \cdot 51}{0,3347 \cdot 24,162} = 260,8,$$

dem eine Berechnung von 258,7 gegenüberstand.

Die Analyse zeigt, was für die späteren Ausführungen sehr wichtig ist, daß als einfachstes Endprodukt beim völligen Abbau des Siloxens mittels Methylalkohol und Ammoniak Hexamethoxydisiloxan entsteht, d. h. daß immer zwei Siliciumatome durch eine Sauerstoffbrücke entsprechend der Konstitutionsformel



verbunden sind, also ganz in derselben Weise, wie beim  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$ , das bei erschöpfender Chlorierung entsteht.

Wenn man statt Methylalkohol Äthyl- oder Propylalkohol verwendet, kommt man zu ähnlichen Ölen. Die bei Anwendung höherer Alkohole entstehenden flüssigen Stoffe zeigen scheinbar zunehmend mit der Länge der Kohlenstoffkette, in Laugen gebracht, zunehmende Wasserstoffentwicklung, ein Zeichen, daß wahrscheinlich noch nicht völlig oxydierte Siliciumverbindungen als Zwischenprodukte vorhanden sind.

### Theoretischer Teil.

#### 1. Morphologischer Bau des Siloxens und seiner Derivate.

Soweit reichen die experimentellen Ergebnisse unserer Arbeit, und wir wollen sehen, wie weit sie uns befähigen, konkretere Anschauungen über den molekularen Aufbau des Siloxens und seiner Wasserstoffsubstitutionsverbindungen zu gewinnen.

Bevor wir auf eine solche Besprechung einer Molekülformel eingehen, müssen wir einem oft gemachten Einwand begegnen, der die Einheitlichkeit der Substanzen anzweifelt. Wir wollen die Gründe dardun, die uns zu einer definierten Molekularabgrenzung dieser siliciumhaltigen Körper geführt haben.

Die auffälligste Besonderheit des Siloxens und seiner Derivate ist die immer wieder hervortretende Eigenschaft, trotz eines starren unveränderlichen morphologischen Baues rasch und vollständig zu reagieren. Die Umsetzungen geschehen oft augenblicklich, und die an diesen Verbindungen gemachten analytischen Erfahrungen zeigen

uns einwandfrei, daß diese Umsetzungen immer wieder zu chemisch wohldefinierten Stoffen führen. Wir haben dies sowohl für das Siloxen als auch für die Monojod-, Tribrom- und Triaminoverbindung nachgewiesen. Wir wollen hier noch kurz ein in nächster Zeit zu veröffentlichendes Resultat einer späteren Arbeit von KAUTSKY und THIELE anführen, welches die Sicherheit gibt, daß hier wohldefinierte Verbindungstypen vorliegen. Man kann nämlich ein dem Monojodid  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{J}$ , — welches durch einfaches Zusammenbringen von Jodlösung mit Siloxen entsteht, — gleichartiges Monobromid  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{Br}$  erhalten, und zwar auf einem gänzlich verschiedenen Reaktionswege, durch Überleiten von Bromwasserstoff über Siloxen. Diese Reaktion, bei der Wasserstoff frei wird, konnte in all ihren Teilen genau quantitativ verfolgt werden. Alle Reaktionen und Eigenschaften, wie Hydrolyse, Farbe und Fluoreszenz stimmen mit denen des Monojodsiloxens überein. Auch nach diesen Resultaten müssen wir die Zahl der im Siloxenmolekül vorhandenen Siliciumatome notwendig als 6 annehmen, und wir werden an dieser Zahl der Siliciumatome als Grundlage einer Molekülformel für das Siloxen festhalten.

An der Einheitlichkeit dieser merkwürdigen Stoffe ist demnach kaum zu zweifeln. Aber es bleibt die Frage, wie in festen Stoffen, wie wir sie hier vor uns haben, die Umwandlungen von Verbindung zu Verbindung durch mehrere Reihen hindurch, so rasch und quantitativ verlaufen können. Man braucht sich nur folgende Reihe zu vergegenwärtigen, die außer durch die Zusammensetzung auch durch die Eigenschaften dieser Stoffe scharf definiert ist. Aus Calciumsilicid und Salzsäure entsteht Siloxen  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ . Dieses gibt mit Jod  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{J}$ , mit Brom versetzt  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ . Dieses Bromid setzt sich mit Wasser zu  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{OH})_3$  oder mit Ammoniak zu  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$  um; wird das letztere mit Wasser zusammengebracht, so entsteht, wieder in derselben Bättchenform, reine Kieselsäure.

Auffallend war der Umstand, daß bei der Umwandlung von Tribromsiloxen zu Triaminosiloxen das entstehende Ammoniumbromid so fein und vollständig in der festen Siliciumverbindung verteilt blieb, daß keine Entmischung der Substanzen eintreten konnte, und daß die Analyse der Aminoverbindung gleichzeitig eine genaue Feststellung des gebildeten Ammoniumbromids war. Andererseits ist es wieder merkwürdig, wie rasch und leicht durch flüssigen Ammoniak das Ammoniumbromid vollständig aus den Blättchen der Siliciumverbindung herausgelöst wird. Wir sehen, daß alle zugefügten Reagentien außerordentlich leicht an den Reaktionsort

gelangen können, und daß die Reaktionsprodukte wieder leicht von diesen entfernt werden. Da die Umsetzungen quantitativ verlaufen, muß praktisch jedes Molekül der Verbindung zur Reaktion gelangen. Daraus geht hervor, daß in diesen festen Stoffen ein eigenes Gefüge vorhanden ist, welches den Zugang von reagierenden Stoffen zu sämtlichen Molekülen möglich macht, trotz des Zusammenhaltes dieser zu einem festen Körper, der so starr ist, daß selbst heftige Reaktionen sein Gefüge nicht merklich verändern, wie wir es ja an der stetigen Folge von Pseudomorphosen sehen. Nach alledem muß in diesen Blättchen eine ungeheuere Oberfläche vorhanden sein.

Die Frage, wodurch dieser merkwürdige morphologische Bau bei der Bildung der Siloxenblättchen aus dem an und für sich schon feinblättrigen Calciumsilicid entsteht, ist nicht einfach zu beantworten. Einige Umstände sind der Bildung einer solchen Struktur besonders günstig. Die merkwürdig blättrige Beschaffenheit des Calciumsilicids, die Auflockerung durch den bei der Reaktion frei werdenden Wasserstoff und der Austritt der Calciumatome, welche in dem Molekül des Calciumsilicids durch die kleinvolumigen Wasserstoffatome ersetzt werden. Wir nehmen an, daß die Siloxenmoleküle hauptsächlich in gewissen Richtungen zusammenhalten, daß sie anisotrope Gebilde, wie Blättchen oder Stäbchen, bilden, die nur wenige Molekülschichten dick sind, da sich ja praktisch sämtliche Moleküle an Reaktionen beteiligen können. Die Tatsachen, daß das Fluoreszenz- wie das Chemilumineszenzlicht<sup>2)</sup> polarisiert sind, der Pleochroismus bei den gefärbten Verbindungen, so wie auch das Verhalten der weiter unten erwähnten Metallausscheidungen<sup>1)</sup>, sprechen deutlich für ein bevorzugtes Zusammenhalten der Moleküle in solchen Blättchenebenen.

Auch andere Eigenschaften und Umsetzungen führen uns dazu, einen besonders sperrigen, porigen Bau dieser Siliciumverbindungen anzunehmen. So zeigen sie in ausgeprägtem Maße die Fähigkeit, Gase und gelöste Stoffe in großer Menge aufzunehmen und festzuhalten. Diese Adsorptionen wurden gelegentlich in früheren Arbeiten erwähnt<sup>1) 3)</sup> und in letzter Zeit in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von KAUTZKY und STILLE an Gasen näher untersucht. Die Erscheinungen sind die gleichen, wie wir sie an Kohle, Kieselsäure und anderen Adsorbentien kennen. Nach den Resultaten, die in diesen Arbeiten erhalten wurden, ist eine derart feine Verteilung der Materie in den Blättchen der Siliciumverbindungen, wie wir sie eben aus den chemischen Reaktionen abgeleitet haben, nicht

unbedingt notwendig anzunehmen. Aber wir sehen doch daraus, daß überhaupt ein gewisser morphologischer Feinbau vorhanden ist, der ein Eindringen der Stoffe in die Blättchen gestattet.

Das Gleiche zeigen übrigens auch Versuche, die die Reduktion von Metallsalzen durch Siloxen zum Gegenstand haben. Aus diesen, wie z. B. aus sehr verdünnten Kupfer- und Goldsalzlösungen, werden die Metalle so fein in den durchsichtigen Blättchen abgeschieden, daß sie die charakteristischen Färbungen der kolloidverteilten Metalle erhalten. So wird z. B. Siloxen mit verdünnter Goldchloridlösung durch und durch rosarot gefärbt. In konzentrierteren Lösungen scheiden sich die Metalle in den Blättchen zusammenhängend aus, so daß nach Weglösen der Siliciumverbindung eine Pseudomorphose dieser aus Metall bleibt, die sozusagen ein Negativ oder ein Abguß des ursprünglichen Blättchens ist.

Wir haben es bei diesen Siliciumverbindungen mit einer besonderen Klasse von Stoffen zu tun, die neben einer großen mannigfaltigen Reaktionsfähigkeit eine außerordentlich feine Zerteilung der Materie haben, derart, daß sämtliche Moleküle, ähnlich wie in Lösungen, reagierenden Stoffen zugänglich sind, dabei aber heterogene Systeme bilden, die die Eigenschaften stark entwickelter fester Grenzflächen haben.

Stoffe, die diese Eigenschaften zeigen, sind schon in größerer Anzahl bekannt geworden. Ein ganz geläufiges Beispiel dieser Art sind die viel bearbeiteten Zeolithe und Permutite, Silikate, die ein starkes Adsorptionsvermögen besitzen und vor allem stoffliche Umwandlungen erfahren können, wie Entwässerung oder Austausch der Ionen, z. B. von Natrium eines Natriumpermutites durch Silber und andere Metalle, ohne daß eine sichtbare Veränderung in der Form dieser Stoffe eintritt.

FREUNDLICH<sup>4)</sup> hat aus diesem bekanntesten Fall der Permutite für die ganze Gruppe dieser Substanzen die Bezeichnung Permutoide vorgeschlagen. Chemische Reaktionen, die an diesen unter Beibehaltung des morphologischen Baues stattfinden, werden danach permutoide Reaktionen genannt.

Ein ganz besonderes Interesse hat KOHLSCHÜTTER<sup>5)</sup> diesem Gebiet zugewandt und in zahlreichen Arbeiten eingehendere Untersuchungen darüber angestellt. Von seinen mannigfachen Ergebnissen wollen wir nur eines hier besonders hervorheben, die morphologische Untersuchung der Umwandlung des Graphits durch Oxydation zu Graphitsäure. Beim Lesen dieser Arbeit ist man überrascht, wie groß und weitgehend die Ähnlichkeit, oft bis zu Einzelheiten, beim Vergleich mit

der Bildung der Siloxenderivate geht, auch hier; wie noch in anderen Fällen, spielt der feinblättrige Bau der Verbindungen eine große Rolle.

Organische Stoffe treten ebenfalls in permutoiden Formen auf. AMBRONN<sup>6)</sup> hat dies an der Umwandlung der Zellulose zu Nitrozellulose gezeigt: HERZOG<sup>7)</sup>\*) hat dieselbe Umwandlung und auch die Merzerisation der Zellulose mit Hilfe von Röntgendiagrammen als permutoide Reaktionen gekennzeichnet. Er weist auch auf die mögliche Bedeutung solcher Reaktionen für den tierischen Organismus hin.

## 2. Strukturformel des Siloxens.

Wir kehren zurück zu unserer Aufgabe, ein Formelbild für das Siloxen und seine Derivate aus den bisher besprochenen experimentellen Ergebnissen zu entwickeln. Ob wir auf Grund dieser schon zu einer endgültigen Konstitutionsformel gelangen können, werden weitere Untersuchungen zeigen. Wir haben jedenfalls, wie wir später sehen werden, erfahren, daß unsere Überlegungen uns zu einem Ausdruck geführt haben, der das chemische und physikalische Verhalten verständlich macht, und der als Arbeitshypothese uns Voraussagen erlaubte, die vielfach bestätigt werden konnten.

Das Siloxen ist zusammengesetzt aus den Elementen Si, O und H. Wir gehen im folgenden die Möglichkeiten durch, welche Rolle diese Atome im Moleküle spielen und welche Stellungen sie gegeneinander einnehmen können.

Die Umsetzungen des Siloxens mit den Halogenen beruhen darauf, daß im Siloxen Wasserstoffatome durch Halogene unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff ersetzt werden können. Die mildeste Einwirkung von Jod auf Siloxen führte zu einer Verbindung, deren Analyse der Bruttoformel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{J}$  entsprach. Da diese Verbindung nur durch Substitution von Wasserstoff aus dem Siloxen gebildet wird, war anzunehmen, daß das Siloxengerüst während der Reaktion erhalten bleibt, d. h. daß im Siloxen dieselbe Konstitution wie in der Jodverbindung vorhanden ist. Um nun den erkannten Zusammenhang zu wahren, ist es notwendig, ein Dreifaches der Formel  $\text{Si}_2\text{OH}_2$  anzunehmen und dem Siloxen die Bruttoformel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$  analog dem Monojodsiloxen  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{J}$  zuzusprechen.

Bei geeigneter Einwirkung von Halogen sind nun nach und nach alle Wasserstoffatome durch Halogene ersetzbar, wobei das Halogen, solange Wasserstoff noch im Siloxen vorhanden, nur substituierend

---

\*) In der zitierten Arbeit sind auch die Ansichten SZEGVARI'S über diesen Gegenstand angeführt.

unter Halogenwasserstoffentwicklung wirkt. Bei allen Halogen-substitutionsprodukten muß nun ein gleichartiger Bau angenommen werden, da sie alle gefärbt sind und zwar um so intensiver, je höher der Halogengehalt ist, und da sie alle zu gleichartigen Reaktionen befähigt sind. Sie sind mit Wasser leicht hydrolysierbar und geben dabei die wesentlich stärker gefärbten Oxyverbindungen, die durch Zusatz von Säuren wieder in Halogen- bzw. andere Säurederivate umgewandelt werden können. Sie bilden mit Ammoniak Amine, die stark gefärbt sind. Ist aller Wasserstoff ersetzt, so bewirkt eine weitere Aufnahme von Halogen eine vollkommene Änderung des Charakters der Verbindungen. Es fehlt sowohl die Farbe, wie auch die charakteristischen Reaktionen. Aus allem geht klar hervor, daß die farbigen Substanzen als Wasserstoffsubstitutionsprodukte des Siloxens eine einheitliche Klasse von Verbindungen gleichartiger Konstitution bilden. Es war daher notwendig, dem Silikalbromid die Formel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3\text{Br}_3$ , dem Hexabromsiloxen die Formel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{Br}_6$  in Analogie zum Siloxen und Monojodsiloxen zu geben.

Molekulargewichtsbestimmungen, die den Polymerisationsgrad mit Sicherheit feststellen ließen, konnten bei diesen festen unlöslichen Stoffen natürlich nicht ausgeführt werden. Obwohl wir aus dem physikalischen Verhalten der Verbindungen auf einen hohen Polymerisationsgrad schließen mußten, so geht doch aus den permutoiden Reaktionen hervor, daß die oben angegebenen Bruttoformeln den einfachsten Bausteinen der Verbindungen entsprechen können.

Es ist nun die Frage zu beantworten, in welcher Weise die Atome im Siloxen gruppiert sind. Aus dem oben Dargelegten geht hervor, daß alle Wasserstoffatome gleichartig gebunden sein müssen, da sie in gleicher Weise substituierbar sind. Die vorhandenen drei Sauerstoffatome könnten, wenn sie alle als OH-Gruppen vorhanden wären, nur drei Wasserstoffatome gleichmäßig binden. Außerdem wäre nicht verständlich, daß Halogen sie in dieser Gruppierung so leicht zu ersetzen vermag. Diese Bindungsweise kommt mithin nicht in Betracht. Es bleibt also nur die Möglichkeit, die eben vor allem aus der leichten Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs im Siloxen hervorgeht, daß dieser direkt an das Silicium gebunden ist, d. h. daß er ausschließlich in Form der Si-H-Bindung vorkommt.

Der Sauerstoff könnte in drei Bindungsarten vorliegen, nämlich als OH-Gruppe, als Si=O-Gruppe und endlich als Siloxanbindung Si-O-Si.

Die erste Möglichkeit ist bereits durch die bisherigen Ausführungen widerlegt, da sämtlicher Wasserstoff mit Silicium verkettet ist. Das Vorhandensein der Si=O-Gruppe ist äußerst unwahrscheinlich; denn wo eine solche Bindung zu erwarten ist, erfolgt eine Aufrichtung des Sauerstoffs zu Si-O-Si. Besonders deutlich tritt dies bei der einfachsten, eine solche Si=O-Bindung enthaltenden Substanz, dem von STOCK, SOMIESKI und WINTGEN<sup>6)</sup> entdeckten Pro-siloxan  $\text{SiH}_2\text{O}$  hervor, das, wie diese gezeigt haben, in monomolekularer Form wenig beständig ist und unter Aufrichtung des Sauerstoffs ringförmige Siloxane bildet. Wir müssen also die Bindung Si-O-Si für die wahrscheinlichste halten. Diese Auffassung wird experimentell durch die Tatsache gestützt, daß zwei verschiedene Reaktionen zu Abbauprodukten führen, die beide die Si-O-Si-Bindung enthalten. Es handelt sich einerseits um die vollständige Chlorierung des Siloxens und andererseits um die Einwirkung von Methylalkohol auf Siloxen unter dem katalytischen Einfluß von Ammoniak. Bei beiden Vorgängen werden sämtliche Valenzen der Verbindung, die nicht mit Sauerstoff verbunden sind, durch Chlor bzw. Alkoxye abgesättigt. Die entstehenden Verbindungen sind  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$  bzw.  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ , beides Verbindungen, die die Si-O-Si-Gruppe enthalten. Wir dürfen, da wir auf verschiedenen Wegen des Abbaues zu gleichgebauten Verbindungen gelangen, annehmen, daß die Si-O-Si-Gruppe als Baustein bereits im Siloxen vorhanden ist.

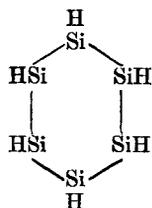
Wir kommen jetzt zu dem wichtigsten Punkt, nämlich zu der Frage, wie die Siliciumatome untereinander verkettet sind. Daß dies der Fall ist, geht aus der Tatsache hervor, daß das Hexaoxy-siloxen, das keine Si-H-Bindung mehr enthält, da aller Wasserstoff durch OH ersetzt ist, mit Kalilauge lebhaft Wasserstoff entwickelt, der also nur durch die Aufspaltung von Si-Si-Bindungen entstehen kann. Übrigens geht aus einer einfachen Überlegung hervor, daß die Siliciumatome miteinander verknüpft sein werden. Im Siloxen  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$  sind 24 Siliciumvalenzen abzusättigen, von denen 12 durch die vorhandenen drei Sauerstoffatome und sechs Wasserstoffatome verbraucht sind. Die restlichen 12 Valenzen dürften also durch gegenseitige Absättigung der Siliciumatome verbraucht sein.

Man könnte nun an eine Siliciumkette denken. Jedoch ist eine solche von sechs Siliciumatomen nach den bisherigen Erfahrungen ein außerordentlich unbeständiges Gebilde, zumal da in diesem Falle noch eine Doppelbindung angenommen werden muß, um sämtliche

verfügbaren Siliciumvalenzen abzusättigen. Es hat sich bisher gezeigt, daß schon die Si-Si-Bindung als unbeständig anzusehen ist. Eine Si=Si-Bindung ist bisher unbekannt, und wenn überhaupt möglich, sicher ungesättigt und endotherm. Es wäre daher unverständlich, daß Jod und Brom zunächst nur Wasserstoff zu substituieren vermögen, ohne eine solche etwa vorhandene Doppelbindung anzugreifen.

Man hat dagegen den Einwand erhoben, daß eine solche Si=Si-Bindung nicht unbedingt einen so unbeständigen und stark ungesättigten Charakter haben müßte, da SCHLECKER<sup>9)</sup> an einer Verbindung  $(C_6H_5)_2Si=CH_2$  gezeigt hat, daß die in dieser Verbindung enthaltene Si=C-Bindung nicht einmal die ungesättigten Eigenschaften der C=C-Bindung aufweist. Unserer Meinung nach kann man keinen Vergleich zwischen Si=Si- und Si=C-Bindung ziehen, da schon der Unterschied der einfachen Bindung Si-C und Si-Si ein ungeheuer großer ist, derart, daß die Si-C-Bindung hervorragende Beständigkeit und Indifferenz gegenüber Reagentien zeigt, während die Si-Si-Bindung ungesättigt und sehr empfindlich ist.

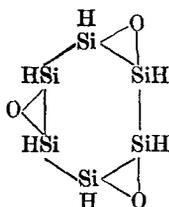
Alle diese Schwierigkeiten, die sich bei Annahme einer offenen Siliciumkette ergeben, werden beseitigt, wenn man eine ringförmige Verkettung der Siliciumatome annimmt. Die Wasserstoffatome würden sich dann zwanglos gleichmäßig auf die Siliciumatome in folgender Weise verteilen:



Diese Annahme besitzt auch vor der Kettenformel einen anderen Vorzug. Wenn man bedenkt, daß das Siloxen aus dem Calciumsilicid  $CaSi_2$  durch Einwirkung von HCl entstanden ist, so ist die naheliegende Annahme die, daß bei der Reaktion die Calciumatome durch Wasserstoffatome ersetzt werden und zwar in der Weise, daß nur ein Wasserstoffatom an ein Siliciumatom gebunden wird. Bei einer Kettenformel ist die gleichmäßige Verteilung der Wasserstoffatome nicht durchführbar.

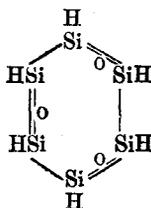
Vom Sauerstoff wissen wir bereits, daß er in Form der Si-O-Si-Bindung vorliegt. Er ist in das bisher entwickelte Bild nur in der

Weise einzuführen, daß Si-Si-Bindungen mit Si $\diagup$ O $\diagdown$ -Si-Bindungen abwechseln. Es ergibt sich für das Siloxen also folgende Formel:



Es ist möglich, daß die Sauerstoffatome Veranlassung zu höherer Polymerisation geben können, jedoch trägt das einfache Formelbild den bisher beobachteten Tatsachen vorläufig in bester Weise Rechnung.

Die beiden Siliciumatome in der Si-Si-Bindung wie in der Si $\diagup$ O $\diagdown$ -Si-Bindung dürften ähnliche Entfernungen haben. Die Si $\diagup$ O $\diagdown$ -Si-Bindung ist die für die Siliciumchemie vielleicht charakteristischste; sie ist, soviel wir bis jetzt wissen, fest und unveränderlich gegen chemische Angriffe mit Ausnahme von Alkali- und Fluorverbindungen. Sie ist für die Siliciumchemie vielleicht von ähnlicher Bedeutung wie die direkte Verkettung der Kohlenstoffatome C-C für die Kohlenstoffchemie, während die Bindung Si-Si ihren ungesättigten und höchstwahrscheinlich endothermen Charakter nach eher der Äthylenbindung C=C der Kohlenstoffchemie vergleichbar wäre. Ohne etwas strukturtheoretisch Neues sagen zu wollen, haben wir deshalb die Formel in folgender Weise geändert:



Wir sehen sechs Siliciumatome, die ihre vier Valenzen betätigen, drei gesättigtere Si $\diagup$ O $\diagdown$ -Si, drei ungesättigtere Si-Si-Bindungen wechseln ab. Je ein Siliciumatom trägt ein H-Atom. Sämtliche Wasserstoffatome sind der Reihe nach substituierbar. Diese Verhältnisse erinnern an den Benzolring. Um jedoch Mißverständnissen vorzubeugen, sei ganz besonders darauf hingewiesen, daß es sich nur um eine formale Ähnlichkeit handeln kann, da die Verhältnisse ganz anders liegen als bei den Kohlenstoffverbindungen.

Mit Hilfe der eben entwickelten Konstitutionsformel kann man

sich nun in übersichtlicher Weise eine Vorstellung von den Reaktionsmöglichkeiten des Siloxens machen. Sind alle Wasserstoffatome aboxydiert, so kann eine weitere Oxydation nur durch Eingriffe in den Ring erfolgen, d. h. es treten grundlegende Änderungen der Eigenschaften der Verbindungen auf.

Es sei nun noch auf die Bezeichnung des Namens Siloxen eingegangen. Nach der Stockschen Nomenklatur der Siliciumverbindungen<sup>40)</sup> wird die Bindung Si-O-Si als Siloxanbindung bezeichnet. In Analogie dazu wurde für  $\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{Si}$  der Name Siloxen gewählt. Die ganze Verbindung müßte demnach Cyklohexasiltrioxen genannt werden. Jedoch wurde der Einfachheit halber, bevor noch weitere eingehendere experimentelle Ergebnisse vorliegen, die Verbindung kurzweg als Siloxen bezeichnet.

Wir wollen der Kürze halber folgendes Formelbild für Siloxen in Zukunft verwenden:



wobei die durch Wasserstoff besetzten Ecken in der üblichen Weise unbesetzt bleiben. Dann würde also z. B. das Monojodsiloxen durch



wiedergegeben werden.

Da nun im folgenden auf die auffällige Lichtadsorptionen und -emissionen der Siloxenderivate im Zusammenhang mit ihrer Konstitution eingegangen wird, sollen alle bekannten Verbindungen nebst ihren Farben und Fluoreszenzen übersichtlich zusammengestellt werden. Die Tabelle kann auch eine Vorstellung von dem Arbeitsgebiet geben, soweit es sich um Siloxenderivate handelt, in denen Wasserstoff durch Chlor,  $\text{NH}_2$  oder  $\text{OH}$  ersetzt ist. Es sind darin die sicher bekannten Verbindungen enthalten, wie auch die, die qualitativ festgestellt wurden, und einige, die nach dem Formelbilde des Siloxens noch zu erwarten sind. Die Stellung der Substituenten ist willkürlich gewählt, da über mögliche Isomeren noch nichts ausgesagt werden kann.

Aus der folgenden Tabelle ist zunächst zu ersehen, daß alle Verbindungen den Ring  $\text{Si}_5\text{O}_3$  enthalten. Ist diese Gruppe nur mit Wasserstoff verbunden, so zeigt die Verbindung weder Farbe noch Fluoreszenz.

Tabelle.



farblos  
fluoresziert nicht im sichtbaren Gebiet.

Halogenderivate.

X = Halogen.

Formel:						
Farbe:	schwach grünlich	grünlich	gelbgrün	gelbgrün	gelb	gelb
Fluoreszenz: (schwach)	schwach grünlich	grünlich	grün	grün	grün	grün

Oxyderivate.

Formel:						
Farbe:	gelb	orangerot	dunkelrot	rotviolett	dunkelbraun violett.	schwarz
Fluoreszenz: (stark)	gelbgrün	orange	rot	rot	rot	dunkelrot

Aminoderivate.

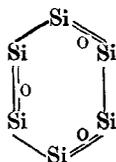
Am = NH<sub>2</sub> oder organ. Aminoradikal.

Formel:						
Farbe:	gelb	orangerot	rot	rot violett	dunkelbraun violett	schwarz
Fluoreszenz: (stark)	gelbgrün	orange	rot	rot	rot	dunkelrot

Wird der Wasserstoff jedoch durch Halogen, Hydroxyl oder Aminogruppen ersetzt, so tritt Farbe und Fluoreszenz auf und zwar zeigt es sich, daß Halogene nur schwache, Hydroxyl sowie die Aminogruppen, ebenso organische Aminoverbindungen intensive Farben und Fluoreszenzen erzeugen. Die Anzahl der Substituenten wirkt

in der Weise, daß eine Vergrößerung der Zahl sowohl die Absorption als auch die Emission nach den längeren Wellen verschiebt, wobei dies bei den Oxy- sowie bei den Aminoderivaten wieder in stärkerem Maße als bei den Halogenderivaten geschieht. Die Halogenderivate sind schwach grün bis gelb gefärbt, während die Oxy- und Aminoverbindungen ein Farbgebiet von gelb über rot und violett bis schwarz umfassen, die Farbnuance ist schließlich nicht mehr zu erkennen.

Diese Tatsachen erinnern stark an die Verhältnisse, die wir in der organischen Chemie bei gefärbten und fluoreszierenden Körpern finden. Ebenso wie dort gezeigt werden konnte, daß Absorption und Emission gewisser Atomgruppierungen, die man Chromophore bzw. Fluorophore nennt, durch Einführung von sogenannten Auxochromen bzw. Auxofluoren z. B. von OH, NH<sub>2</sub> usw. nach längeren Wellenlängen, also auch in das sichtbare Gebiet, verschoben werden, so haben wir bei diesen Siloxenverbindungen eine Atomgruppierung, nämlich den Ring

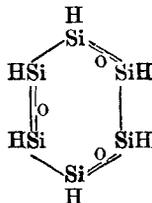


bei dem Einführung von OH und NH<sub>2</sub>, in geringerem Maße auch von Halogen, das Entstehen von Farbe und Fluoreszenz verursacht. Steigende Anzahl solcher Gruppen bewirkt, ebenso wie bei organischen Körpern, Farben- bzw. Fluoreszenzvertiefung.

Das Siloxen ist auf Absorption oder Emission im Ultraviolett bisher noch nicht untersucht worden. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß dieselben Änderungen der Emission bei zunehmender Substitution sicher auch bei der Chemilumineszenz der Siloxenderivate gültig sein werden.

#### Zusammenfassung.

1. Für das Siloxen wurde auf Grund seiner Eigenschaften, besonders seines Verhaltens gegen Halogene, folgende Strukturformel aufgestellt:

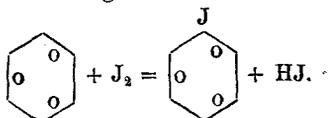


Es wird auch die abgekürzte Formel verwendet:

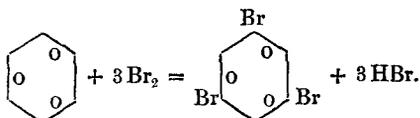


2. Die sechs Wasserstoffatome des Siloxens sind substituierbar durch Halogen, durch Hydroxyl- und Aminogruppen.

3. Die Halogene wirken zunehmend stärker von Jod über Brom und Chlor direkt auf Siloxen ein. Jod wirkt bei Zimmertemperatur quantitativ nach der Gleichung



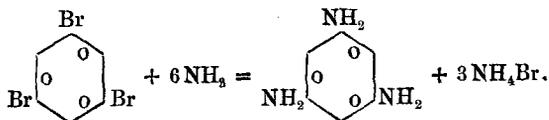
Brom gibt normalerweise Tribromsiloxen



Man kann unter gewissen Bedingungen sämtliche im Siloxen verfügbare Wasserstoffatome durch Brom substituieren, so daß Hexabromsiloxen entsteht.

4. In Wasser gehen sämtliche Halogenderivate des Siloxens unter hydrolytischer Abspaltung von Halogenwasserstoff in Oxy-siloxene über. Diese bilden mit Säuren wieder Verbindungen, die an Stelle der Hydroxylgruppe Säurereste enthalten.

5. Mit wasserfreiem Ammoniak oder organischen Aminen erhält man aus den Halogenverbindungen die entsprechenden Aminoverbindungen des Siloxens. Quantitativ analytisch untersucht wurde die Umwandlung von Tribromsiloxen in Triaminosiloxen.

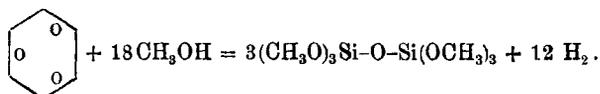


6. Sämtliche substituierten Siloxene sind stark gefärbt und fluoreszieren, und zwar um so intensiver, je mehr Wasserstoff ersetzt ist. Dabei finden sich für die Farbe und für die Fluoreszenz analoge Regelmäßigkeiten bezüglich der Anzahl und der Art der Substituenten — wie bei den organischen Verbindungen.

7. Bei der Einwirkung von Chlor werden schließlich sämtliche Valenzen der Siliciumatome des Siloxens mit Ausnahme der mit

Sauerstoff verbundenen durch Chlor abgesättigt. Dabei entsteht  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ .

In ähnlicher Weise werden die Siliciumvalenzen durch  $\text{OCH}_3$  besetzt, wenn Siloxen mit Methylalkohol und Ammoniak behandelt wird. Ammoniak wirkt dabei katalytisch



Das entstehende Hexamethoxydisiloxan wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ermittelt.

8. Sämtliche Siloxenderivate sind, wie das Siloxen selbst, fest und unlöslich und pseudomorph nach dem Calciumsilicid  $\text{CaSi}_2$ , aus dem sie hergestellt werden. Sie haben die Eigenschaft, trotz ihres festen unveränderlichen Baues durch chemische Reaktionen quantitativ durch und durch verändert zu werden. Dies wird durch einen komplizierten morphologischen Feinbau ermöglicht.

Vorliegende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie ausgeführt.

Herrn Professor Dr. FREUNDLICH sind wir für das große Interesse, welches er unserer Arbeit entgegengebracht hat, zu außerordentlichem Danke verpflichtet. Für die vom Japanauschuß der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellten Geldmittel möchten wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

#### Literaturverzeichnis.

- 1) H. KAUTSKY, *Z. anorg. Chem.* **117** (1921), 209.
- 2) H. KAUTSKY und H. ZOCHER, *Z. f. Physik* **9** (1922), 267.
- 3) H. KAUTSKY und H. ZOCHER, *Z. f. Elektrochem.* **29** (1923), 308; H. ZOCHER und H. KAUTSKY, *Naturw.* **11** (1923), 194.
- 4) H. FREUNDLICH, *Kolloidchem. u. Biol.* 1924, S. 11.
- 5) KOHLSCHÜTTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **105** (1918), 121.
- 6) AMBRONN, *Kolloidztschr.* **13** (1913), 206.
- 7) R. O. HERZOG und G. LONDBERG, *Ber.* **57** (1924), 329.
- 8) STOCK, SOMIESKI und WINTGEN, *Ber.* **50** (1917), II, 1765.
- 9) SCHLENK, *Ann.* **394** (1912), 221.
- 10) STOCK, *Ber.* **50** (1917), II, 1769.

*Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1924.