

Ueber einige neue organische Verbindungen des Siliciums und das Atomgewicht dieses Elementes;

von *C. Friedel* und *J. M. Crafts* *).

Bei den Fortschritten, welche die Kenntnifs der s. g. organometallischen Verbindungen durch die schönen Arbeiten von Bunsen, Frankland, Cahours und Riche, Strecker, Baeyer, Wanklyn u. a. gemacht hat, schien es uns an der Zeit, die Untersuchung der organischen Verbindungen des Siliciums wieder aufzunehmen, welche durch Ebelmen in seiner Abhandlung über die Aether der Kieselsäure so glänzend eröffnet worden ist.

Wir haben gedacht, dafs diese Untersuchung eine Bestätigung des Atomgewichtes des Siliciums abgeben könne, wie dasselbe in der letzten Zeit, namentlich durch Odling, Cannizzaro und Wurtz, auf Grund der Hypothese Avogadro's und Ampère's abgeleitet worden ist, nach welcher die Moleculargewichte der zusammengesetzten Körper im Dampfzustand gleiches Volum erfüllen. Welche Wichtigkeit man auch diesem Gesetze — Angesichts der schönen Resultate, zu welchen es Gerhardt für die organischen Verbindungen geführt hat, und der so befriedigenden Ergebnisse bezüglich der Atomgewichte, welche man für die Mehrzahl der einfachen Körper daraus abgeleitet hat — beilegen möge, so bleibt es nichts destoweniger eine physikalische Hypothese, welche man nothwendig einer möglichst grofsen Zahl chemischer Bestätigungen unterwerfen mufs.

*) Compt. rend. LV1, 590.

Wir glauben einige solche Bestätigungen in den That-
sachen gefunden zu haben, welche wir hier mittheilen.

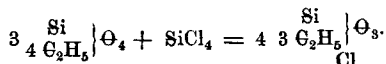
Setzt man $H_2 = 2$ Volume, so werden 2 Volume
Chlorsilicium Cl_4 oder 142 Th. Chlor mit 28 Th. Silicium
verbunden enthalten. Nimmt man das Chlorsilicium als den
Typus der Siliciumverbindungen, so ist die einfachste For-
mulirung desselben $SiCl_4$, wo Si 28 Th. Silicium bedeutet.
Hiernach wäre die wasserfreie Kieselsäure SiO_2 und das
normale Kieselsäurehydrat, welches zu dem Chlorsilicium in
derselben Beziehung steht wie das s. g. Essigsäurehydrat zu
dem Chloracetyl — dafs es nämlich $H\Theta$ an der Stelle von Cl
enthält —, wäre $\frac{Si}{H_4}\Theta_4$. Auf dieses Kieselsäurehydrat ist
Ebelmen's Kieselsäureäther zu beziehen, in welchem schon
Gerhardt 4 At. Aethyl annahm.

Durch halbstündiges Erhitzen von Kieselsäureäther mit
Chlorsilicium, im Verhältnifs von 3 Aeq. des ersteren Körpers
auf 1 Aeq. des letzteren, in zugeschmolzener Röhre auf
 160° haben wir ein Product erhalten, welches gröfstentheils
zwischen 152 und 158° überdestillirte. Dieses Product raucht
nicht an der Luft und besitzt in keiner Weise den Geruch
des Chlorsiliciums. Auf Alkohol wirkt es sofort ein, unter
Entwicklung von Clorwasserstoffsäure und Wiederbildung von
Kieselsäureäther. Nach wiederholten fractionirten Destillationen
haben wir die zwischen 155 und 157° aufgesammelte Portion
analysirt. Die für den Kohlenstoff, den Wasserstoff, das Chlor
und das Silicium erhaltenen Zahlen stimmen genau zu den
von der Formel $3\frac{Si}{\underset{Cl}{C_6H_5}}\Theta_3$ geforderten *). Die Dampfdichte

*) Im Répertoire de chimie pure V, 174 geben Friedel und
Crafts bezüglich einzelner der oben besprochenen Substanzen

des Productes wurde = 7,05 gefunden; sie berechnet sich zu 6,87.

Die Einwirkung verlief also wie wir es gehofft hatten; sie läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:



In der von uns erhaltenen Aetherart sind somit der vierte Theil des Aethyls und 1 Mol. Sauerstoff ausgetreten und durch 1 At. Chlor ersetzt; man kann somit nicht annehmen, daß der Kieselsäureäther weniger als 4 At. Aethyl enthalte, noch folgerecht, daß das Chlorsilicium weniger als Cl_4 enthalte.

Die etwas unter 150° übergehenden Portionen des Productes enthalten einen Ueberschuß an Chlor, was uns vermuthen liefs, daß sie einen Körper enthalten, welcher zu der eben besprochenen Verbindung (dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers) in derselben Beziehung steht, wie diese zu dem Kieselsäureäther.

Nach unseren Analysen verschiedener Producte, welche zwischen 133 und 140° aufgesammelt waren, halten wir uns zu der Schlusfolgerung berechtigt, daß diese Flüssigkeiten verhältnißmäfsig viel Dichlorhydrin $2 \begin{array}{c} \text{Si} \\ | \\ 2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cl}_2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right.$, welches gegen 136° siedet, enthielten.

Zahlenresultate, welche wir in den folgenden Anmerkungen mittheilen. Die Zusammensetzung der Verbindung $3 \begin{array}{c} \text{Si} \\ | \\ 3 \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right.$ ergab sich:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	36,06	36,27
Wasserstoff	7,46	7,56
Silicium	13,95	14,10
Chlor	18,11	17,88.

D. R.

Dasselbe Product bildet sich in geringer Menge, zugleich mit einer beträchtlichen Quantität des Monochlorhydrins, wenn man einen Ueberschufs von Chlorsilicium auf wasserfreien Alkohol einwirken läßt.

Das Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers bildet sich auch noch bei verschiedenen anderen Reactionen, z. B. auch bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids und des Chloracetyls auf den Kieselsäureäther. Bei Anwendung von Chloracetyl erhält man nur Essigsäureäther und Chlorhydrine, aber keine Spur von Essigkieselsäureäther, welchen wir auf diese Art zu erhalten gehofft hatten.

Mischt man das Monochlorhydrin mit Amylalkohol nach gleichen Aequivalenten, so tritt Erwärmung ein; es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und bei der Destillation des Productes geht dasselbe fast ganz zwischen 205 und 225° über. Die zwischen 216 und 225° aufgesammelte Flüssigkeit ergab

bei der Analyse Zahlen, welche genau der Formel $3 \left. \begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \right\} \Theta$, entsprechen *), d. h. der Formel des Kieselsäureäthers, in welcher der vierte Theil des Aethyls durch Amyl ersetzt ist.

Dieser Körper wird durch alkoholische Ammoniaklösung schwieriger zersetzt als der Kieselsäureäther; Ebelmen hat dasselbe bereits für den Amyläther der Kieselsäure angegeben.

Siliciumäthyl. — Das Chlorsilicium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Zinkäthyl nicht ein. Erhitzt man ein Gemische dieser beiden Substanzen, in welchem Chlor und Zink nach gleichen Aequivalenten enthalten sind, in einer

*) Gefunden wurden in der zwischen 216 und 225° übergegangenen Portion 52,74 pC. C und 10,13 H; in einer zwischen 223 und 230° übergegangenen Portion 10,8 pC. Si. Es berechnen sich nach der oben gegebenen Formel 52,80 pC. C, 10,40 H und 11,12 Si.

zugeschmolzenen Glasröhre, so beginnt die Einwirkung erst gegen 140° ; bei 160° ist sie nach drei Stunden vollendet. Bei dem Oeffnen der Röhre entweicht dann eine beträchtliche Menge eines Gases, das mit wenig leuchtender Flamme brennt. Die rückständige Flüssigkeit enthält einen anderen sehr flüchtigen, mit hellleuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoff, eine erhebliche Menge Chlorsilicium und eine zwischen 152 und 154° siedende Flüssigkeit. Der feste Rückstand besteht aus Chlorzink, welchem metallisches Zink beigemengt ist, was die Bildung der Kohlenwasserstoffe erklärt.

Die bei etwa 153° siedende Flüssigkeit ist, nach dem Waschen mit Wasser zur Beseitigung einer kleinen Menge Chlorsilicium und abermaliger Destillation, vollkommen farblos, unlöslich in Wasser und specifisch leichter als dieses. Sie wird durch concentrirte Kalilauge und durch gewöhnliche Salpetersäure nicht angegriffen. Sie brennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches. Sie ergab Procentgehalte an Kohlenstoff und an Wasserstoff, welche mit der Formel $\text{Si } 4 \text{ C}_2\text{H}_5$ stimmen. Die Dampfdichte wurde $= 5,13$ gefunden; sie berechnet sich zu $4,99$.

Das erhaltene Product ist somit Siliciumäthyl, welches sich von dem Chlorsilicium durch das Eintreten von 4 At. Aethyl an die Stelle von 4 At. Chlor ableitet und Frankland's Distannäthyl entspricht, wenn man die Formel des letzteren $\text{Sn } 4 \text{ C}_2\text{H}_5$ schreibt.

Wir sind in Wurtz' Laboratorium damit beschäftigt, diese Substanz und die Einwirkung, bei welcher sie sich bildet, genauer zu untersuchen, und wir setzen unsere Untersuchungen über die siliciumhaltigen ätherartigen Verbindungen fort, mit besonderer Beachtung derjenigen, welche mehr Silicium enthalten als der Kieselsäureäther.
