

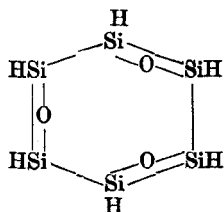
Umsetzungen des Siloxens mit Halogenverbindungen und ihre Auslösung durch Licht und chemische Reaktionen.¹⁾

Von H. KAUTSKY und H. THIELE (Berlin-Dahlem).

Mit 2 Figuren im Text.

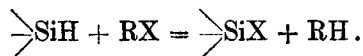
Allgemeine Übersicht.

Siloxen(1)(2) ist eine feste farblose Siliciumverbindung von der Zusammensetzung



Beim Belichten eines Gemenges von Siloxen mit Äthyljodid und Wasser tritt außerordentlich rasch eine intensive Rotfärbung auf, die durch die Bildung von Oxysiloxenen erklärt wurde.(1)(3) Ein Überblick der Ergebnisse der näheren Untersuchung dieser Reaktion sei kurz vorangestellt.

Die Si-H-Bindungen des Siloxens reagieren mit Halogenwasserstoffen und mit ein- und mehrfach wasserstoffs substituierten organischen Halogenverbindungen unter Bildung grünlich bis gelb gefärbter Halogensiloxene nach der allgemeinen Gleichung



Si-H ist eine der sechs Si-H-Bindungen des Siloxens. R bedeutet Wasserstoff oder ein organisches Radikal, X ein Halogen (Cl, Br, J).

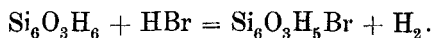
Bromwasserstoff wandelt das Siloxen nach dieser Gleichung quantitativ in Monobromsiloxen um, neben der Bildung des Monojodsiloxens aus Siloxen und Jod(2), ein klarer Beweis dafür, daß im Siloxenmolekül tatsächlich sechs Siliciumatome vorhanden sind.

¹⁾ Ausführlichere Angaben findet man in der Dissertation von H. THIELE, Berlin 1925.

Die Umsetzungen mit organischen Halogenverbindungen verlaufen im Gegensatz zur Einwirkung von Halogenwasserstoff nicht im Dunkeln, obwohl sie wie diese exotherm sind. Um die Reaktion auszulösen, muß dem System primär Energie zugeführt werden. Das kann u. a. durch Lichtabsorption (photochemische Reaktion) oder durch chemische Reaktionen (induzierte Reaktion) geschehen. Bei der photochemischen Reaktion kann die Energie des vom Siloxen nicht mehr absorbierten längerwelligen Lichtes durch schon vorhandene (gefärbte Siliciumverbindungen) oder eigens zugesetzte (Farbstoffe) Sensibilisatoren auf dieses übertragen werden. Die Auslösung der Bildung von Halogensiloxenen aus Siloxen und organischen Halogenverbindungen wird durch Übertragung der Energie von in diesem System gleichzeitig verlaufenden Reaktionen veranlaßt, z. B. durch Zufügen minimaler Sauerstoffspuren, die auf Siloxen oxydierend wirken, oder in einem andern Falle durch die Energie der Bildungsreaktion von Siloxen aus Calciumsilicid und Salzsäure, bei der das Siloxen im status nascendi sich weiter mit zugefügten Halogenverbindungen umsetzt. Gehen die bisher besprochenen chemischen Vorgänge in Gegenwart von Wasser, Ammoniak oder organischen Aminen vor sich, so entstehen aus den primär gebildeten Halogensiloxenen sofort die an ihrer intensiven Färbung (gelb, rot bis schwarz) leicht erkennbaren Oxy- bzw. Aminosiloxene.

Umsetzungen des Siloxens mit Halogenwasserstoffen.

Halogenwasserstoffe (HCl, HBr und HI) wirken auf Siloxen unter Bildung von Halogensiloxenen und Wasserstoff ein. Rein und eindeutig sind die Verhältnisse bei der Umsetzung von trockenem Siloxen mit gasförmigem Bromwasserstoff; dabei entsteht Monobromsiloxen und Wasserstoff. Die Reaktion verläuft quantitativ nach folgender Gleichung:



(Die quantitative Bestimmung s. unten.)

Diese Bildungsweise des Monobromids ist von besonderer Bedeutung für die Frage der Struktur des Siloxens und seiner Derivate. Aus der Formel des Monobromsiloxens geht hervor, daß mindestens sechs Siliciumatome im Siloxenmolekül vorhanden sein müssen. Das gleiche Resultat wurde schon früher erhalten bei der Bildung des Monojodsiloxens $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{J}$ aus Siloxen und elementarem Jod(2). Da man somit auf zwei verschiedenen Wegen zu mono-

substituierten Siloxenen der Formel $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{X}$ kommen kann, ist die Anzahl von sechs Siliciumatomen im Siloxenmolekel sichergestellt.

Das auffällige Verhalten des Siloxens, als fester Körper sich ohne Veränderung seiner Gestalt mit gasförmigem Bromwasserstoff quantitativ chemisch umzuwandeln, ist in seinem eigentümlichen morphologischen Bau begründet (permutoide Reaktionen) (2) (4).

Es sind Reaktionen von Siliciumhydriden mit Halogenwasserstoffen bekannt (5), bei denen gleichfalls Substitution von Wasserstoff durch Halogen stattfindet, die aber nur in Gegenwart von Aluminiumchlorid verlaufen, welches dabei als Katalysator wirkt.

Beim Siloxen wird die Reaktion mit Bromwasserstoff wahrscheinlich schon durch das Vorhandensein ausgedehnter, reaktionsfähiger Grenzflächen sehr begünstigt. Der chemischen Umsetzung wird eine Adsorption von HBr vorausgehen. Die Fähigkeit der Siloxene, Gase und gelöste Stoffe stark zu adsorbieren, ist bekannt.

In organischen Lösungsmitteln gelöst, wirken die Halogenwasserstoffe auf Siloxen ebenfalls unter Bildung von Halogensiloxenen ein. In Bromwasserstoff-Eisessig erfolgt bei lang andauernder Einwirkung eine weitergehende Substitution, so daß höher halogenierte Produkte entstehen. Auch wäßrige Halogenwasserstofflösungen verändern das Siloxen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung gelber Verbindungen. Diese Reaktion ist lichtempfindlich.

Reindarstellung und quantitative Bestimmung des Monobromsiloxens.

Zur Reindarstellung des Monobromsiloxens wurde in dem nachstehend gezeichneten Apparat (Fig. 1), der durch Evakuieren möglichst von Luft befreit

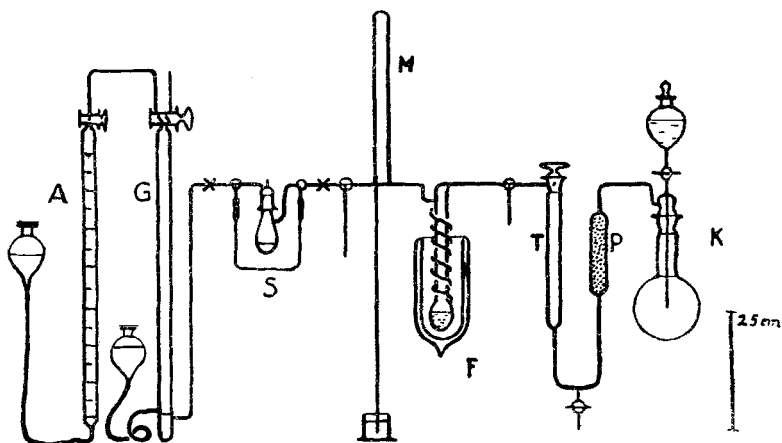


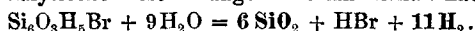
Fig. 1.

wurde, in *K* Bromwasserstoff aus HBr 82% und Phosphorpentoxyd entwickelt, durch Überleiten über roten Phosphor *P* (mit Schwefelkohlenstoff und Wasser ausgekocht) von Brom gereinigt, mit Phosphorpentoxyd (*T*) getrocknet, längere Zeit durch die Apparatur geschickt und endlich in Kohlensäureaceton in *F* verflüssigt. Nach Absieden eines Teiles des kondensierten Gases wurde der so gereinigte HBr über eine zuvor gewogene Menge Siloxen (*S*) getrieben, der entstehende Wasserstoff sammelte sich über der in *G* befindlichen Kalilauge an und wurde in eine Gasbürette (*A*) mit reinem Wasser übergedrückt (um eine bekannte Wasserdampftension zu haben) und gemessen. Zur Analyse des so erhaltenen Monobromsiloxens wurde das aufgenommene Brom nach dem Hydrolysieren durch Titration mit $\text{n}/10\text{-AgNO}_3$ nach VOLHARD bestimmt, der Siliciumgehalt der Verbindung wurde nach Oxydation mit wäßrigem Ammoniak als SiO_2 ermittelt (1) (2). Die folgende Tabelle zeigt die Resultate.

Analytische Bestimmungen nach $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$.

	I.	II.	III.	Mittel	
Siloxen gewogen mg	642,5	590,8	770,5		
$\text{FeSi}_2 + \text{Si}$ mg	37,0	134,0	61,3		
Siloxen rein mg	605,5	456,8	709,2		
Wasserstoff ccm	60,7	46,0	71,2		
SiO_2 mg	946,7	731,0	1120,4		
Brom mg	211,1	158,7	243,2		
				gef.	ber.
Auf ein Mol Siloxen ccm H_2	22,40	22,30	22,36	22,35	22,412
% Si	55,99	56,82	56,09	56,30	56,08
% Br	26,36	26,28	25,94	26,19	26,39
Si : Br = 6 :	1,010	1,022	1,017	1,016	1,000

Analytische Bestimmungen mit Ammoniak nach



	I.	II.	Mittel	
Monobromsiloxen mg	476,5	632,7		
FeSi ₂ + Si mg	203,8	255,2		
Monobromid rein mg	272,7	477,5		
Wasserstoff ccm	221,1	390,2		
SiO ₂ mg	320,2	567,5		
			gef.	ber.
% Si	55,12	55,78	55,45	56,08
Aus 1 Mol Bromid entw. H ₂	245,5	247,4	246,4	246,5

Die Bestimmung des mit Laugen entwickelten Wasserstoffs und zugleich die Ermittlung des Si-Gehaltes des Monobromsiloxens und der Verunreinigungen Si, FeSi_2 wurde in dem weiter unten gezeichneten Apparat (Fig. 2) ausgeführt. Die Substanz wird in *K* mit Ammoniak zersetzt und der entwickelte Wasserstoff in dem linken weiten Rohr (*R*) aufgefangen. Dieses Rohr hat ungefähr einen Liter Rauminhalt. Oben ist es durch den Hahn *M* abgeschlossen und unten mit dem wassergefüllten Niveaugefuß (*N*) verbunden und gegen das aufsteigende lange Rohr (*r*) durch Hg abgeschlossen. Zum Evakuieren der Apparatur wird *r* bei *V* an die Vakuumvorrichtung angeschmolzen.

Man verfährt folgendermaßen: In dem Zersetzungskölbchen *K* wird die Substanz zuvor durch mehrmaliges Evakuieren von flüchtigen Beimengungen (Petroläther usw.) befreit und gasfrei genau gewogen. Dann wird ein nicht gezeichneter, vorher an dem Kölbchen befindlicher Schliff, durch den das Kölbchen mit einer Hochvakuumpumpe verbunden war, abgeschnitten. Es wird bei der punktiert gezeichneten Stelle angeschmolzen. Nach dem vollständigen Evakuieren des langen Rohres (*r*), wobei das Quecksilber entsprechend dem gerade herrschenden Luftdruck ansteigt, wird oben bei *V* abgeschmolzen, der Hahn *H* des Kölbchens geöffnet und oben der Trichter *T* aufgesetzt. Nun läßt man durch *T* zuerst etwas Alkohol und dann einige cem Wasser fließen. Der Alkoholzusatz bewirkt eine gute Benetzung der Blättchen mit Wasser und eine Milderung der Zersetzung, so daß keine gasförmigen Siliciumwasserstoffe entweichen, die ohne den Alkohol bei der Zersetzung mit Ammoniak durch eine örtliche Überhitzung auftreten würden. Wenn der Kölbcheninhalt mäßig erwärmt wird, bewirkt schon die Zersetzung mit Wasser, daß ein großer Teil des Wasserstoffs durch das Quecksilber tretend nach *R* hinübergeht. Sobald nur noch wenige Blasen aufsteigen, läßt man das Kölbchen etwas abkühlen und führt durch vorsichtiges Zugeben von Ammoniak und Erwärmen die Zersetzung zu Ende. Das Aufhören der Wasserstoffentwicklung erkennt man an dem prasselnden Geräusch der unten am Sammelrohr austretenden Blasen. Die letzten Gasreste werden unter Siedelassen des Kölbcheninhalts und Erhitzen des langen Rohres durch den leicht verdampfenden Ammoniak ohne Schwierigkeit übergetrieben. Nun kann man das aufgefangene Gas durch *M* in eine Gasbürette überführen, nachdem etwas beigemengtes Ammoniakgas mittels verdünnter Schwefelsäure entfernt wurde. Das Volumen wird über Wasser bei Zimmertemperatur gemessen. Den Inhalt des Kölbchens spült man in eine Platinschale, in der wie gewöhnlich SiO_2 , FeSi_2 und freies Si bestimmt werden (1) (2).

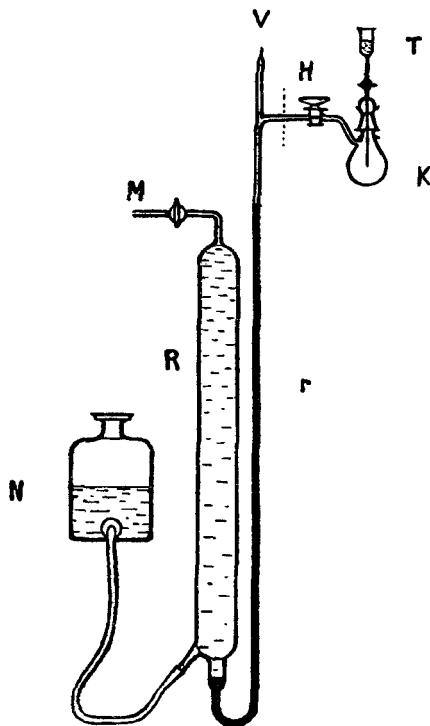
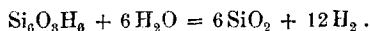


Fig. 2.

Diese Methode hat gegenüber der in früherer Zeit benutzten den Vorteil, die Werte für Wasserstoff und gleichzeitig für Silicium und die Verunreinigungen mit guter Genauigkeit in einer Probe zu liefern. Die Siliziumverbindung wird durch Ammoniak völlig bis zur Kieselsäure zersetzt. Die Verunreinigungen Eisensilicid und metallisches Silicium werden nicht angegriffen

und sind im Gegensatz zu früher (l. c.) für jede einzelne Analyse genau bestimmbar.

Als ein Beispiel für die größere Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode sei eine Analyse des Siloxens angeführt. Die Zersetzung in Gegenwart von Ammoniak läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



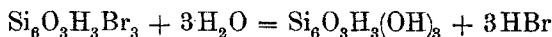
Siloxen gewogen mg	359,5	
FeSi ₂ mg	117,8	
Si mg	15,7	
Siloxen rein mg	226,0	
entw. H ₂ ccm	273,5	
SiO ₂ mg	365,6	
Wasserstoff auf 1 Mol Siloxen ccm	270,5	ber. 268,9
% Si	75,93	75,85

Umsetzungen des Siloxens mit organischen Halogenverbindungen.

Wir gehen hier von der eingangs erwähnten Umsetzung aus, die beim Belichten eines Gemenges von Siloxen, Äthyljodid und Wasser auftritt.

Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt(3): Im Dunkeln wird zu Siloxen, das in Alkohol verteilt ist, erst Äthyljodid und dann etwas Wasser gegeben. Unter Lichtabschluß verändert sich dieses Gemisch nicht; sobald man aber belichtet — auch schon mit zerstreutem Tageslicht —, tritt eine schnelle Änderung unter Rotfärbung der Blättchen und Entwicklung eines Gases ein; die Flüssigkeit wird sauer, da gleichzeitig Jodwasserstoff entsteht. Vorerst wurden die Umsetzungsprodukte näher untersucht. Es sind dies eine feste rote Siliciumverbindung und ein brennbares Gas.

Die aus dem Siloxen ohne Änderung der Form entstandene rote Siliciumverbindung besteht aus Oxyloxenen, wie aus einem Vergleich mit den aus den Halogensiloxenen durch Hydrolyse, z. B. nach



erhaltenen Verbindungen (1) (2) hervorgeht. Sie sind gleich diesen je nach dem Gehalt an Hydroxylgruppen intensiv gelb, rot bis schwarz gefärbt und besitzen eine große Empfindlichkeit gegen oxydierende Einflüsse. Sie bilden beim Zusatz stärkerer Säuren grünlich bis gelbe Säureverbindungen, geben charakteristische Chemiluminescenz und Fluorescenz und bleichen am Licht rasch aus. Eine Analyse der bei der Äthyljodidreaktion entstandenen Oxyverbindungen erscheint deshalb aussichtslos, da nicht alle Teilchen gleichmäßig belichtet werden können, so daß schon äußerlich neben tiefroten auch

rein weiße Blättchen zu erkennen sind. Das Belichten bewirkt auch — wie wir wissen — ein Ausbleichen der Oxyverbindungen unter Oxydation, wobei Wasserstoff entsteht. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Oxysiloxene ist jedoch im Vergleich zum Ausbleichprozeß sehr groß. Es entsteht bei der Lichtreaktion nur wenig Wasserstoff.

Die Hauptmenge des bei der Äthyljodidreaktion entweichenden Gases ist Äthan. Das von Alkohol und Äthyljodiddämpfen befreite Gas, das besonders bei wenig Alkohol und viel Wasser in Strömen entweicht, wurde durch Verbrennen mit überschüssigem Sauerstoff analysiert. Es ist ziemlich reines Äthan mit wenig Wasserstoff, der durch katalytische Verbrennung mit Chloratsauerstoff (6) zu ungefähr 2,6 % bestimmt wurde. Weitere Umsetzungsprodukte als Oxysiloxene, Äthan und Jodwasserstoff wurden nicht beobachtet, und wir wenden nun unsere Aufmerksamkeit den Ausgangskomponenten der Reaktion zu. Diese sind Siloxen, Äthyljodid, Wasser und Alkohol.

Der Alkohol hat an der Reaktion selbst keinen Anteil, er dient nur dazu, die Mischbarkeit von Äthyljodid und Wasser in einem für den Vorgang indifferenten Medium zu ermöglichen. An seiner Stelle kann man ebensogut auch andere Lösungsmittel mit dieser Eigenschaft, wie z. B. Aceton usw., verwenden.

Um die Bedeutung des Wassers für den Verlauf der Reaktion festzustellen, wurde Siloxen mit Äthyljodid allein zusammengebracht. Im Dunkeln bleibt dieses Gemisch unverändert, selbst beim Kochen tritt nur eine sehr geringe Umwandlung ein. Belichten bewirkt rasche Veränderung der Farbe nach Gelbgrün, wobei wie bei der Umsetzung in Gegenwart von Wasser Äthan entsteht. Die Gelbfärbung beruht auf der Bildung von Jodsiloxenen, da — nach Fortwaschen des Äthyljodids — bei der Hydrolyse mit Wasser rote Oxysiloxene unter Jodwasserstoffabspaltung gebildet werden.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß bei der Äthyljodidreaktion als erster Vorgang die Bildung von Jodsiloxenen aus Siloxen und Alkyljodid unter Entstehen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs stattfindet. Nur dies ist die eigentliche lichtempfindliche Reaktion; der zweite Vorgang — die Bildung von Oxysiloxenen aus den Halogensiloxenen — ist eine sekundäre Umsetzung, die auch ohne Belichtung vor sich geht. Die intensiv gefärbten Oxyverbindungen sind aber, wie wir später sehen werden, für die Lichtreaktion als Sensibilatoren von besonderer Bedeutung.

Halogensiloxene setzen sich ähnlich wie mit Wasser, auch mit Ammoniak und Aminen zu stark gefärbten Stoffen — den Amino-

siloxenen — um(2). Die Äthyljodidreaktion wurde auch in Gegenwart von Aminen an Stelle von Wasser durchgeführt, und es zeigte sich, daß sie ganz analog der Umsetzung mit Wasser verläuft. Beim Belichten von Siloxen und Äthyljodid in Gegenwart von Ammoniak, Äthylamin, Anilin usw. tritt an der belichteten Stelle eine Rotfärbung der Blättchen durch die gebildeten Amino-, Äthylamino- und Anilinosiloxene auf.

Bisher wurden die Versuche immer mit Äthyljodid (bzw. Methyljodid) angestellt; es war nun die Frage, ob nicht auch andere Halogenverbindungen in gleicher Weise reagieren. Klare Verhältnisse konnten bisher nur bei organischen Halogenverbindungen gefunden werden, von denen die meisten zur Untersuchung herangezogenen mehr oder minder stark die Lichtreaktion mit Siloxen zeigten. Sie wurde durchgeführt mit ein- und mehrfach substituierten Halogenalkylen und -arylen und den Halogenessigsäuren. Besonders schnell und weit geht die Photohalogenierung bei Verwendung von Bromiden, geringer bei den Jodiden und verhältnismäßig schlecht bei Chloriden. Sie hängt aber nicht nur von der Art des einwirkenden Halogens, sondern auch von der Anzahl der im Molekül der organischen Verbindungen vorhandenen Halogenatome ab. Vergleichbare Proben von Siloxen mit Äthyljodid und Äthylbromid zeigen beim Belichten eine viel raschere Einwirkung der Brom gegenüber der Jodverbindung. Bei allen diesen Halogenverbindungen verläuft die Lichtreaktion mit Wasser und Aminen in gleicher Weise, wie sie früher bei der Umsetzung mit Äthyljodid geschildert wurde. Wie stark die halogenentziehende Wirkung des Siloxens beim Belichten ist, zeigt der Umstand, daß sogar Brombenzol in Benzol umgewandelt wird.

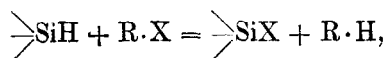
Hervorzuheben ist noch die Einwirkung von Bromoform im Licht, die mit besonders großer Geschwindigkeit unter starker Erwärmung und Bildung niedrig bromierter Methane zu hochhalogenierten Siloxenen führt, die beim Hydrolysieren fast schwarze Oxyverbindungen liefern. In Gegenwart von Wasser entstehen diese unmittelbar. Die auffallend rasche Farbänderung tritt ohne weiteres schon beim Belichten mit einem Streichholz sofort hervor.

Merkwürdig ist die Tatsache, daß die Photobromierung und -jodierung mit den organischen Halogenverbindungen zu höher substituierten Siloxenen führt, als dies bei der Einwirkung von elementarem, gelöstem Brom bzw. Jod der Fall ist.

Nach den erhaltenen Versuchsergebnissen können wir die chemi-

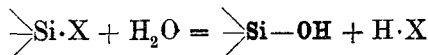
schen Vorgänge in ein einfaches Schema bringen, am besten so, daß man nur eine Gruppe $\text{>Si}\cdot\text{H}$ des Siloxens zur Aufstellung der Formel verwendet. Die ganze Siloxenformel kann deshalb für ein allgemeines Schema nicht gebraucht werden, weil die Anzahl der halogensubstituierten H-Atome des Siloxens je nach Art der verwendeten organischen Halogenverbindungen verschieden ist. Obwohl man natürlich aus der Färbung der entstandenen Oxyverbindungen den Grad der Substitution schätzen kann, so können wir bei einer analytischen Bestimmung der eingetretenen Halogenatome nur mit Sicherheit feststellen, wieviel Si-H in Si-Halogenbindungen verwandelt wurden.

I. Die reine Lichtreaktion, die zur Bildung der Halogensiloxene führt, ist:

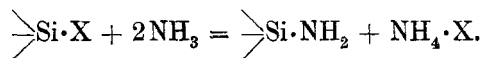


wo R irgendein organisches Radikal und X Chlor, Brom oder Jod bedeutet.

II. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser oder Ammoniak bzw. Aminen treten sekundär folgende Umsetzungen ein:



oder



Die Auflösung der Reaktion $\text{SiH} + \text{RX}$ durch Licht und chemische Reaktionen.

a) Der Einfluß des Lichtes.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung des Siloxens mit organischen Halogenverbindungen ist im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur so gering, daß das Gemisch unverändert bestehen bleibt. Es bedarf einer besonderen Anregung, z. B. durch Belichten, um das Eintreten der exothermen Reaktion zu veranlassen. Hier sollen die Bedingungen und die Art der Anregung untersucht werden. Obwohl die eigentliche lichtempfindliche Reaktion nur die Photohalogenierung des Siloxens ist, so müssen wir doch die Umsetzung in Gegenwart von Wasser in den Bereich der Untersuchungen ziehen, da durch die intensiv gefärbten Oxyverbindungen die Absorptionsfähigkeit erhöht wird, wodurch die auftretenden Veränderungen viel sinnfälliger werden.

Welche Stoffe in den Systemen Siloxen und organische Halogenverbindung oder Siloxen, Halogenverbindung und Wasser nehmen primär das Licht auf? Das Wasser kommt für die Absorption der zur Einwirkung gelangenden Strahlen, die kein Ultraviolett enthalten, nicht in Betracht. Ebensovwenig das Äthyljodid. Die Versuche wurden überdies bei Verwendung von Äthyljodid- und Wasserfiltern der Vorsicht halber vorgenommen, doch bewirkt dies keine Veränderung gegenüber Versuchen ohne diese Filter. Der absorbierende Bestandteil ist demnach in der Siliciumverbindung zu suchen.

Bestrahlt man Siloxen, so tritt eine geringe, grünliche Fluoreszenz auf, der eine Lichtabsorption vorhergegangen sein muß. Das System Siloxen RX und Siloxen + RX + Wasser ist empfindlich für kurzwelliges Licht ungefähr bis zum blaugrünen Teil des Spektrums. Man kann dies deutlich sehen, wenn man das Gemisch als Brei auf Glasplatten aufträgt und ein Spektrum darauf entwirft(3). Dabei tritt nicht nur die Farbe der entstandenen Oxyverbindungen auf, sondern auch die diesen charakteristische rote Fluoreszenz. Obwohl wir am Siloxen eine Absorption für sichtbares Licht beobachtet haben, so dürfen wir doch diese nicht ohne weiteres dem Siloxen selbst zuschreiben. Siloxen ist farblos, jedoch aus Gründen, die wir später erörtern werden, niemals vollkommen frei von Oxyverbindungen zu erhalten. Die Spuren Oxyverbindungen, die im Siloxen wie in fester Lösung verteilt sind, verursachen höchstwahrscheinlich die geringe Absorption im Sichtbaren wie die grünliche Fluoreszenz. Sie lassen sich im Siloxen leicht nachweisen, besonders durch die charakteristische Reaktion mit Säuren, die — wie wir wissen — augenblicklich nur die Oxyverbindungen und nicht das Siloxen verändern. Bei Zusatz von stärkeren Säuren wird das Siloxen farblos, und die Fluoreszenz verschwindet so gut wie vollständig; es werden eben die kaum gefärbten, ganz schwach fluoreszierenden Säurederivate gebildet. Nach den Eigenschaften und der Bildungsweise handelt es sich bei diesen geringen Verunreinigungen des Siloxens um Monooxysiloxene oder doch zumindest um sehr niedrig substituierte Derivate.

Bei Verwendung von möglichst reinem Siloxen setzt die Lichtreaktion nicht unmittelbar mit voller Geschwindigkeit ein, hat aber bald einen sehr raschen Verlauf, so daß man an eine Autokatalyse denken könnte. Wie weit die Geschwindigkeit von der Menge der vorhandenen Oxyverbindungen abhängt, sieht man dann, wenn man

an Stelle des Siloxens das viel stärker absorbierende, gelbe Mono-oxy-siloxen — durch Hydrolyse aus dem Monobromid erhalten — benutzt; hier tritt mit Äthyljodid und Wasser die Umsetzung so rasch ein, daß im Augenblick, in dem man das Gemisch zerstreutem Tageslicht aussetzt, die Masse an der Lichtseite tiefrot gefärbt ist.

Es ist klar, daß die Versuche in Gegenwart von Wasser viel rascher verlaufen als mit den Halogenalkylen allein, da im ersten Falle die intensiv rot bis violett gefärbten Oxyderivate entstehen, die in einem größeren Spektralbereich absorbieren als die Halogen-siloxene. Die im Siloxen in analytisch kaum nachweisbarer Menge enthaltenen Oxyverbindungen bewirken durch die an ihnen primär erfolgte Lichtabsorption die Umsetzung des nicht im sichtbaren Teil des Spektrums absorbierenden Siloxens mit dem Äthyljodid. Sie sensibilisieren demnach diese Umsetzung. Es werden dabei Oxy- oder Halogensiloxene gebildet, die gleich den ursprünglich im Siloxen vorhandenen Oxy-siloxenen starkes Absorptionsvermögen im Sichtbaren besitzen. Im Verlauf der Reaktion werden also zunehmend neue Sensibilisatoren gebildet (Autosensibilisierung).

Man kann die Reaktion des Siloxens mit Halogenverbindungen auch eigens für längere Wellen sensibilisieren. Ein Brei von Siloxen, Äthylbromid und Wasser reagiert kaum merklich wenn er dem ausfiltrierten Licht einer Bogenlampe, das durch eine Schicht Bichromatlösung gegangen ist, ausgesetzt wird. Durch dieses Filter werden die kurzwelligen Strahlen bis in den grünen Teil des Spektrums ($\sim 500\text{--}550\text{ }\mu\mu$) ausgetilgt. Die geringen Mengen der vorhandenen Oxyverbindungen vermögen das durch das Filter gegangene Licht kaum mehr zu absorbieren. Um nun das Siloxen zu sensibilisieren, setzen wir das Reaktionsgemisch unter kräftigem Schütteln ganz kurze Zeit dem Tageslicht aus, wobei höher substituierte Oxyderivate gebildet werden, die auch für die kurzwelligen Strahlen des ausfiltrierten Lichtes schon Absorptionsvermögen haben. Bringt man das kurz vorbelichtete Gemisch jetzt wieder hinter das Bichromatfilter, so reagiert es unter rasch zunehmender Rotfärbung (Autosensibilisierung) und Äthanentwicklung. Besonders durch die kräftige Gasentwicklung, die bei der nicht vorbelichteten Probe fehlt, ist der Effekt deutlich zu beobachten.

Die Sensibilisierung ist hier nicht nur an besondere, gefärbte Siliciumverbindungen gebunden, es können z. B. auch Farbstoffe, die in diesem Bereich absorbieren, an Siloxen adsorbiert, die Reaktion

mit Halogenalkyl veranlassen. Verschiedene rote Farbstoffe — z. B. Rhodamin — vermögen einen Teil des durch das Bichromat gegangenen Lichtes zu absorbieren. Beim Zutropfen von etwas Rhodaminlösung zu dem Gemisch von Siloxen, Äthylbromid und Wasser, das in dem filtrierte Licht unverändert bleibt, entstehen, wie früher unter Äthanentwicklung, die roten Oxysiloxene. Dabei ist es erforderlich, den Farbstoff durch Adsorption in unmittelbare Berührung mit der Siloxenoberfläche zu bringen, so daß eine Übertragung der vom Farbstoff absorbierten Energie auf die Si-Verbindung möglich ist.

Ähnliche Verhältnisse hat O. Gros(7) bei der Photooxydation von Farbstoffleukobasen, die durch den entstehenden Farbstoff auto-sensibilisiert werden, gefunden und F. Weigert(8) erklärt die Vorgänge in der photographischen Platte auch in der Annahme, daß das ausgeschiedene Silber als Autosensibilisator wirkt.

Wenn ein Molekül des Monooxysiloxens Licht absorbiert und dabei in eine energiereichere Modifikation übergeht, so wird im einfachsten Fall das absorbierte Licht unter Rückkehr des Moleküls in seinen früheren Zustand als Fluoreszenz wieder emittiert werden. Dies tritt zum Teil tatsächlich ein, denn neben der Lichtreaktion ist auch eine Fluoreszenz zu beobachten. Daß diese mit der Photo-reaktion in keinem ursächlichen Zusammenhang steht, wurde schon früher nachgewiesen(3). Die angeregten Moleküle können auch ihre Energie unmittelbar an Nachbarmoleküle abgeben; dieser Vorgang ist die oben besprochene Sensibilisierung. Es wäre nun noch denkbar, daß die durch Lichtabsorption gebildeten energiereicheren Zentren der niedrig substituierten Oxysiloxene, die sicher leicht zu Umsetzungen neigen, direkt mit Halogenalkyl reagieren; dabei könnte ebenso, wie bei der vorher besprochenen rein optischen Sensibilisierung ebenfalls die Reaktion $\text{Siloxen} + \text{RX}$ durch die Übertragung der Energie von dem eben entstandenen energiereichen Reaktionsprodukte auf Nachbarmoleküle ausgelöst werden.

Wenn die Auslösung der Reaktion Siloxen-Halogenverbindung durch die Energie der photochemischen Reaktion des kleinen Teils der vorhandenen Oxyverbindungen hervorgerufen wird, wäre sie als eine induzierte Reaktion zu bezeichnen, bei der die induzierende Reaktion eine photochemische ist.

Die Übertragung der aufgenommenen Energie durch die adsorbierten Farbstoffe ist sicher eine reine optische Sensibilisierung.

b) Induzierte Reaktionen.

Als induzierte oder gekoppelte Reaktionen (9) bezeichnet man solche Vorgänge, bei denen eine unter gewöhnlichen Bedingungen mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit verlaufende Reaktion durch die Gegenwart einer anderen im gleichen System verlaufenden Umsetzung veranlaßt wird. Das unter gewöhnlichen Verhältnissen im Dunkeln unveränderliche System Siloxen + Halogenalkyl kann ähnlich wie durch Lichtenergie auch durch Übertragung der Energie einer chemischen Reaktion zur Umsetzung gebracht werden. Das sonst unveränderte Siloxen-Bromoformgemisch gibt in Gegenwart geringer Mengen Sauerstoff im Dunkeln dieselbe Reaktion, die ohne Sauerstoff durch Belichten bewirkt wird. Die induzierende Reaktion ist dabei die Oxydation des Siloxens mit Sauerstoff, die induzierte die Umsetzung des Siloxens mit Bromoform. Es ist klar, daß die an den beiden gleichzeitig verlaufenden Vorgängen beteiligten Moleküle sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden müssen, wenn wir eine gute Übertragung der Energie bei diesen festen Stoffen erreichen wollen. Hier wird sie dadurch ermöglicht, daß beiden — der induzierenden wie der induzierten — das feste Siloxen als gemeinsame Komponente angehört, durch dessen morphologischen Bau begünstigt Bromoform und Sauerstoff leicht in die ganze Masse des Siloxens eindringen können. Im folgenden sollen einige Versuche, die bisher nur qualitativer Natur sind, kurz wiedergegeben werden.

Betrachten wir zunächst die induzierende Reaktion: Die Umsetzung des Siloxens mit Sauerstoff. Siloxen reagiert rasch auch mit geringen Mengen Sauerstoff. Dabei wird es zu den Leukonen (1) (2) farblose Oxydationsprodukte, die nicht näher bekannt sind, oxydiert. Bei größeren Sauerstoffmengen, also z. B. an der Luft, steigert sich die Heftigkeit der Oxydation so sehr, daß Selbstentzündung eintritt. Ob zwischendurch Peroxyde entstehen, ist bisher experimentell nicht nachgewiesen worden. Für die Existenz solcher sprechen möglicherweise die später zu erörternden oxydierenden Wirkungen des Siloxens und seiner Oxydationsprodukte bei Gegenwart von Sauerstoff.

Die induzierte Reaktion ist die Umsetzung des Siloxens mit Bromoform. Je weiter man den Einfluß von Licht und Sauerstoff bei einem trockenen Gemisch von Siloxen und Bromoform ausschließt, um so weniger wird das Siloxen verändert. Reines Siloxen gibt mit

im Vakuum mehrfach destilliertem Bromoform nach 12 Stunden im Vakuum unter Lichtausschluß in einem zugeschmolzenen Kölbchen immer noch eine geringe Reaktion. Dies zeigt sich daran, daß nach Fortwaschen des Bromoforms unter allen Vorsichtsmaßregeln (rotes Licht, O_2 -Ausschluß) das Siloxen minimale Mengen Brom aufgenommen hatte. Bei der Hydrolyse tritt eine schwache Farbänderung nach Gelb auf. Immerhin sehen wir, daß, wenn überhaupt eine Umsetzung zu beobachten ist, diese nur einen außerordentlich geringen Betrag erreicht. Vielleicht verschwindet auch dieser, wenn man das Schütteln der Reaktionsgefäße, bei dem die Blättchen zerbrechen, vermeidet.

Ganz anders gestalten sich nun die Verhältnisse, wenn man dem Gemenge von Siloxen und Bromoform Sauerstoff, und zwar schon in äußerst geringen Mengen hinzufügt. Dies läßt sich auf zweierlei Arten ausführen. Einmal durch Zugeben von sauerstoffhaltigem Bromoform zu Siloxen und dann in der Weise, daß Siloxen, welches mit äußerst geringen Mengen gasförmigen Sauerstoff in Berührung steht, mit reinem Bromoform behandelt wird.

Der Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in Bromoform ist nicht bekannt. Wir gehen wohl nicht sehr fehl, wenn wir ihn vorsichtshalber etwas höher als bei Tetrachlorkohlenstoff (0,23) oder Chloroform (0,20), nämlich zu 0,3 bei 17° setzen⁽¹⁰⁾. Wir nehmen also an, daß bei Zimmertemperatur entsprechend dem Partialdruck des Sauerstoffs der Luft in 1 ccm Bromoform im höchsten Falle 0,06 ccm Sauerstoff gelöst sein können. Zu dem Versuch wurden 5 ccm lufthaltiges Bromoform verwendet, in dem danach 0,3 ccm Sauerstoff $\sim 0,4$ mg enthalten waren. In einem Strom sauerstofffreien Stickstoffs (nicht über 0,001% O_2)¹⁾ wurde im Dunkeln die Sauerstoff-Bromoformlösung zu ungefähr 1,5 g Siloxen (in einer Phiole) hinzugefügt und abgeschmolzen. Dies alles geschah bei Beleuchtung in reinem roten Licht, welches vom Siloxen-Bromoformgemisch nicht absorbiert wird. Nach einstündiger Reaktionsdauer wurde im Stickstoffstrom geöffnet und das Reaktionsprodukt sorgfältigst bromoformfrei gewaschen. Bei der Hydrolyse trat nun eine so starke Farbänderung nach Violetttrot ein, daß man nach den bekannten Umsetzungen der Halogensiloxene mit Wasser schließen mußte, daß zum mindesten eine Brommenge von Siloxen aufgenommen war, die dem Tribromsiloxen entsprach.

¹⁾ In einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit werden wir über eine Methode zur Reinigung von Gasen berichten.

Auch die andere Art der Ausführung der Versuche — bei vorheriger Zugabe des Sauerstoffs zum Siloxen — zeigt den gleichen beschleunigenden Einfluß auf die Reaktion Siloxen + Bromoform. Einige Kölbchen, die auch ungefähr 1,5 g Siloxen enthielten, wurden von Stickstoff¹⁾ durchströmt, dem äußerst geringe Spuren Sauerstoff beigemischt waren. Zu dem in dieser Atmosphäre befindlichen Siloxen wurde reinstes, sauerstofffreies Bromoform gegeben. Die Bromierung des Siloxens setzt hier im Gegensatz zu dem früher verhältnismäßig langsam verlaufenden Versuch unter starker Erhitzung stürmisch ein. Bei der Hydrolyse des ausgewaschenen Reaktionsproduktes sieht man wieder, daß hochbromierte Siloxene entstanden sind. Der auffällige Unterschied in der Geschwindigkeit des Verlaufs der beiden Reaktionen mit gelöstem oder gasförmigem Sauerstoff erklärt sich daraus, daß bei vorheriger Anwendung von gasförmigem Sauerstoff das zugefügte Bromoform unmittelbar an die gerade mit Sauerstoff reagierende Oberfläche gelangt, während im anderen Falle die Oberfläche von vornherein mit Bromoform bedeckt ist und der gelöste Sauerstoff erst langsam durch Diffusion an diese herankommen kann. Auch bei der durch reagierende Siliciumverbindungen erregten Chemiluminescenz von Farbstoffen sind Unterschiede der Intensität gefunden worden, je nachdem, ob der Farbstoff in fertigen Adsorbaten zur Luminescenz erregt wurde, oder ob er an die schon in Oxydation befindliche Oberfläche nachträglich adsorbiert wurde (11).

Bei diesen Versuchen ist das Auffallendste, daß die Umsetzung des Siloxens mit Bromoform durch so kleine Sauerstoffmengen ausgelöst wird. Es kommen bei der Annahme, daß sämtliche Sauerstoffmoleküle zur Reaktion gelangen, schlecht gerechnet auf 1 Molekül Sauerstoff 500 Moleküle Siloxen mit Bromoform zur Umsetzung. Dieses Zahlenverhältnis beansprucht aber keine quantitative Genauigkeit, denn die angestellten Versuche sind nur als Vorarbeiten für eine spätere, ausführlichere Untersuchung anzusehen. Das eine läßt sich aber jetzt schon sagen, daß nämlich die Sauerstoffmengen verschwindend klein im Vergleich zu den mit Bromoform umgesetzten Siloxenmengen sind. Daher kann auch eine Erklärung durch Entstehen von Zwischenprodukten, wie sie gewöhnlich in homogenen Systemen angenommen werden, nicht in Frage kommen, ganz besonders, wenn man bedenkt, daß die zur Oxydation gelangenden

¹⁾ l. c.

Moleküle eine unveränderliche Lage in dem festen Siloxen einnehmen. Es ist auch selbstverständlich, daß die Bromierung nicht durch Brommengen hervorgerufen werden kann, die direkt durch den Sauerstoff aus dem Bromoform oder über Peroxyde des Siloxens frei werden. Diese würden so gering sein, daß die Veränderung am Siloxen kaum sichtbar wäre.

Danach ist es also klar, daß die geringe Umsetzung des Siloxens mit den Sauerstoffspuren nur den Anstoß gibt für die große chemische Veränderung, die das Siloxen in Wechselwirkung mit dem Bromoform erleidet. Wir müssen hier die schon früher erwähnte Anschauung zu Hilfe nehmen, daß durch die Oxydation des Siloxens mit Sauerstoff an den Reaktionsorten Energie auftritt, die, auf ihre Umgebung übertragen, die exotherme Reaktion des Siloxens mit Bromoform bis zu einem gewissen Bereich fortschreitend auslöst. Dabei wird es aber nicht gleichgültig sein, wie groß der Energiebetrag ist, da vermutlich nur gewisse energiereiche Modifikationen des Siloxens mit dem Bromoform reagieren können. Dies steht im engsten Zusammenhange damit, daß die Reaktion des Siloxens mit Halogenalkyl durch Licht ausgelöst werden kann, wobei energiereiche Zentren entstehen. Dabei ist die Zahl der reagierenden Moleküle ebenfalls weit größer als die der absorbierenden. Ein Vergleich der Anzahl der mit Bromoform umgesetzten Siloxenmoleküle bei Einwirkung eines Moleküls Sauerstoffs gegenüber einem absorbierten Lichtquant kann aber vorläufig auch nicht annähernd abgeschätzt werden.

In Beziehung zu dem eben Dargelegten steht die Beobachtung von Stock(11), daß Siliciumhydride mit Si-Si-Bindungen in Gegenwart von Sauerstoffspuren mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff unter Explosion reagieren, während sie bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff neben diesen Halogenverbindungen unverändert haltbar sind. Auch hier ist die chemische Umsetzung der Silane mit dem Sauerstoff nicht unmittelbar die Ursache der heftigen Explosion. Sie wird vielmehr nur die Reaktion dieser mit CHCl_3 und CCl_4 auslösen. Dieser Prozeß, der mit dem Freiwerden großer Energiebeträge verbunden ist und durch das gesamte System plötzlich hindurchgeht, hat den Charakter einer Explosion. Dagegen geht die Wechselwirkung zwischen Siloxen und Bromoform bei gewöhnlicher Temperatur im Bereiche des Meßbaren vor sich. Auch auf kleinen Gebieten treten in den Siloxenblättchen keine hohen Temperaturen auf, da das Siloxen und seine Derivate schon bei Temperaturen um

150° unter sichtbarer Schwärzung völlig zersetzt werden. Eine solche Zersetzung konnte aber niemals beobachtet werden.

Wir wollen kurz noch einige mit dem vorher Gesagten nicht unmittelbar zusammenhängende Beobachtungen anführen, die zeigen, daß das System Siloxen-Sauerstoff oder auch teilweise oxydierte Siloxene mit Sauerstoff bei größeren Sauerstoffmengen auf gleichzeitig anwesende Stoffe stark oxydierende Wirkungen ausüben können. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (nicht aber CH_2Cl_2), die sich im Licht gegenüber Siloxen wie die anderen Halogenalkyle verhalten, geben, im Dunkeln mit Siloxen in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff geschüttelt, Phosgen. Ob hierbei Peroxyde eine Rolle spielen, ist nicht bekannt. In gleicher Weise könnten Peroxyde teilhaben bei der Umwandlung von Alkohol zu Acetaldehyd, die an oxydierten Siloxenen in Gegenwart von Sauerstoff beobachtet wurde.

Die durch die Oxydation kleiner Mengen Siloxen hervorgerufene Reaktion Siloxen-Bromoform ist eine induzierte Reaktion, bei der die Induktion durch Übertragung der Energie von bereits zur Reaktion gelangten Molekülen auf Nachbarmoleküle erfolgt, die dadurch zur Umsetzung befähigt werden. Es ist auch eine andere Art der Induktion möglich, bei der eine Übertragung von Energie nicht notwendig ist, sondern die zur Auslösung der Umsetzung des Siloxens mit Halogenalkyl nötige Energie unmittelbar an den zur Reaktion gelangenden Siloxenmolekülen selbst auftritt. Dies kann erreicht werden, wenn man eine Umsetzung wählt, bei der Siloxen als Reaktionsprodukt gebildet wird. Es wird dann im Entstehungszustand energiereicher sein als im Normalzustand, da es unmittelbar nach seinem Entstehen die Reaktionsenergie noch enthält.

Aus Calciumsilicid und Salzsäure entsteht Siloxen, das in statu nascendi die seiner Bildungsreaktion entstammende Energie noch enthalten wird. In diesem Augenblick des Entstehens ist es befähigt, in gleicher Weise wie bei Anregung durch andere Energieeinfüsse, z. B. Belichtung, Anregungsreaktionen usw. mit organischen Halogenverbindungen zu reagieren. Die Bildung von Siloxen aus $\text{CaSi}_2 + \text{HCl}$ ist in diesem Falle die induzierende Reaktion, die weitere Umwandlung des entstandenen Siloxens mit dem Halogenalkyl die induzierte.

Fertig dargestelltes Siloxen reagiert im Dunkeln — wie schon erwähnt — nicht mit Halogenalkylen. Siloxen in statu nascendi aus CaSi_2 und HCl gibt unter gleichen Bedingungen hochhalogenierte Halogensiloxene. Diese werden, da bei der Bildungsreaktion

immer Wasser zugegen ist, gleich zu den entsprechenden Oxyverbindungen hydrolysiert. Calciumsilicid wurde wie bei der gewöhnlichen Darstellung von Siloxen mit einem Gemenge von viel Alkohol, wenig Wasser und Salzsäure zusammengebracht und die organische Halogenverbindung (CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, CHBr_3) zugesetzt. Die Umsetzung wurde bei völliger Dunkelheit unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Die Menge der entstandenen Oxysiloxene hängt von der Konzentration der gelösten Halogenalkyle ab.

Jetzt wird es auch verständlich, warum das Siloxen niemals absolut frei von Oxyverbindungen zu erhalten ist. Die zur Zersetzung des Calciumsilicides nötige Salzsäure wirkt in ganz ähnlicher Weise wie die organischen Halogenverbindungen, die ja als substituierte Halogenwasserstoffe aufzufassen sind, auf das entstehende Siloxen ein. Demnach bilden sich mit zunehmender Säurekonzentration Siloxene mit immer höherem Gehalt an Oxysiloxenen. Es ist klar, daß dabei die Hydrolyse immer unvollständiger wird und von einer bestimmten Halogenwasserstoffkonzentration an nur noch die primär gebildeten Halogensiloxene dem Siloxen beigemischt sind. Auch die Bildung des Silicons ist auf diese Weise zu erklären. Silicon entsteht bei der Behandlung von Calciumsilicid mit konzentrierter Salzsäure und nachfolgendem Auswaschen.

Entgegen der früheren Auffassung, daß das Silicon im wesentlichen nur aus Siloxen und Oxysiloxenen besteht, hat eine neuere Untersuchung ergeben, daß es als einen Hauptbestandteil kompliziertere Siliciumverbindungen enthält. Diese gelben Verbindungen, die in vielen Eigenschaften von denen der Oxyverbindungen abweichen, entstehen wahrscheinlich aus den primär bei der Umsetzung des Calciumsilicids mit Salzsäure gebildetem Oxychlorsiloxenen durch bloße Kondensation, so daß sie auf derselben Oxydationsstufe wie diese stehen dürften. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen und wir wollen uns vorläufig mit dieser kurzen Angabe begnügen.

Zusammenhang der photochemischen und induzierten Reaktionen mit der Luminescenz der Siloxenderivate

Die Erscheinungen der photochemischen und induzierten Reaktionen stehen in enger Beziehung zu den schon früher⁽³⁾ beschriebenen Luminescenzphänomenen. Das Wesentliche dabei ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, bei Energiezufuhr leicht energiereiche, instabile Modifikationen zu bilden, die den höherquantigen Zuständen

einfacher Atome und Moleküle in Gasen vergleichbar sind. Die Verhältnisse liegen aber hier viel verwickelter, da wir es mit komplizierten Molekülen zu tun haben und die Vorgänge in heterogenen Systemen verlaufen. Die Energie zur Bildung instabiler energiereicher Modifikationen kann nun auf verschiedene Weise zugeführt werden. Bei den Siloxenderivaten gelang dies bisher durch Belichten, chemische Reaktionen, Kathodenstrahlen (β -Strahlen) und mechanisch durch Zerschneiden der Blättchen. Das tatsächliche Vorhandensein solcher Modifikationen geht aus Versuchen hervor, bei denen die Anregung unter Kühlung mit flüssiger Luft erfolgt entweder durch Belichten oder Zerschneiden. Bei diesen Temperaturen sind die entstandenen erregten Zentren beständig; beim Wiederauftauen verraten sie dann ihre Anwesenheit durch Lichtemission (Phosphoreszenz, Tribophosphoreszenz). Diese instabilen Zentren geben nun Anlaß zu den verschiedenartigen bei den Siloxenderivaten beobachteten Erscheinungen. Erfolgt die Umwandlung in den Normalzustand unter Lichtabgabe, so haben wir eine Lumineszenz (Photo-, Chemilumineszenz) vor uns, bewirkt diese Umwandlung Reaktionen, so spricht man je nach der Art der Anregung von photochemischen oder induzierten Reaktionen. Die Phänomene treten nun nicht immer allein, sondern häufig in ein und demselben System nebeneinander auf. So beobachtet man beim Belichten eines Gemenges von Siloxen, Äthyljodid und Wasser die Bildung von Oxsiloxenen, ihre Fluoreszenz und das Ausbleichen dieser farbigen Verbindungen unter dem Einfluß des Lichtes.

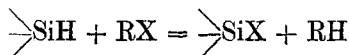
Die Vorgänge sind meist nicht einfach so zu erklären, daß an denselben Molekülen, die primär die Energie aufnehmen, unmittelbar die beobachteten Erscheinungen auftreten. Es sind gewöhnlich mehrere Moleküle an solchen Vorgängen beteiligt, wobei eine direkte Übertragung der Energie von Molekül zu Molekül erfolgt. Zu dieser Übertragung müssen sich die Moleküle in ihren Wirkungssphären gegenseitig beeinflussen. Eine Übertragung durch Strahlung — also bei räumlich getrennten Molekülen — kommt bei den hier besprochenen Fällen nicht in Frage.

Besonders ausgezeichnete Systeme, die eine Energieübertragung von Molekül zu Molekül ermöglichen, sind ganz allgemein inhomogene mit stark entwickelten Grenzflächen, an denen in weitgehendem Maße Adsorption stattfinden kann. In solchen Adsorptionsschichten sind die Konzentrationen der beteiligten Stoffe groß und damit die Intensität bei Lumineszenzen, wie auch der Umsatz bei chemischen

Reaktionen. Wir sehen gerade bei unseren Siliciumverbindungen die vielseitige Reaktionsmöglichkeiten und stark entwickelte feste Grenzflächen besitzen, einen besonders günstigen Fall dieser Art. Da die Verbindungen selbst fest sind, stehen ihre Moleküle in engem Zusammenhang miteinander und begünstigen Übertragungen in den festen Grenzflächen, wie wir dies bei der Chemiluminescenz des Silicons, der Sensibilisierung der Äthyljodidreaktion durch Oxy-siloxene und der induzierten Reaktion mit Bromoform sehen. Die außerordentlich entwickelten Grenzflächen ermöglichen einen Austausch der Energie an die unmittelbar die Oberfläche bedeckenden (adsorbierten) Moleküle wie bei der Chemiluminescenz absorbierter Farbstoffe oder umgekehrt [von den adsorbierten Stoffen auf die Oberfläche der Siliciumverbindungen, so bei der Farbstoffsensibilisierung der Äthyljodidreaktion.

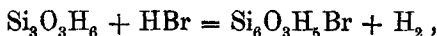
Zusammenfassung.

1. Die Si-Si-Bindungen des Siloxens reagieren mit Halogenwasserstoffen und organischen Halogenverbindungen, wie z. B. Halogenalkylen, -arylen und Halogenessigsäuren usw. nach der allgemeinen Gleichung



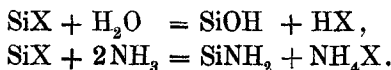
(>SiH ist dabei eine der SiH-Bindungen, des Siloxens, R ein organisches Radikal oder Wasserstoff und X bedeutet Chlor, Brom oder Jod), wobei Halogensiloxene entstehen und an Stelle des Halogens in der organischen Verbindung Wasserstoff eintritt.

2. Bei der Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff auf Siloxen entsteht nach dieser Gleichung quantitativ Monobromsiloxen:



ein Beweis für das Vorhandensein von 6 Si-Atomen im Siloxenmolekül.

3. Sind bei der Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen Wasser, Ammoniak oder Amine (wie Äthylamin, Anilin usw.) zugegen, so bilden sich aus den primär entstehenden Halogensiloxenen sofort Oxy-siloxene oder Aminosiloxene bzw. Äthylamino-, Anilino-Siloxene.



4. Die organischen Halogenverbindungen wirken auf Siloxen nur bei Belichtung ein. Im Dunkeln bleibt das Gemisch unverändert.

Die Reaktion kann für langwelliges Licht sensibilisiert werden, und zwar durch Oxy-siloxene oder adsorbierte Farbstoffe.

Die bei der Belichtung in zunehmendem Maße entstehenden gefärbten Verbindungen (Halogen, Oxy- oder Aminosiloxene) bewirken eine Autosensibilisierung.

5. Ebenso wie durch Licht kann dieselbe Umsetzung auch durch die Energie gleichzeitig in demselben System verlaufender chemischer Reaktionen ausgelöst werden. So verläuft die Einwirkung von Bromoform auf Siloxen auch im Dunkeln, wenn gleichzeitig ein verschwindend geringer Bruchteil des Siloxens mit Sauerstoff oxydiert wird.

6. Auch die Energie der Bildungsreaktion des Siloxens aus Calciumsilicid und Salzsäure bewirkt, daß Siloxen in statu nascendi mit gleichzeitig vorhandenen organischen Halogenverbindungen weiter zur Umsetzung gelangt.

7. Der Zusammenhang der photochemischen und induzierten Reaktionen des Siloxens und seiner Derivate mit den an ihnen beobachteten Lumineszenzerscheinungen wird kurz besprochen.

Herrn Professor FREUNDLICH danken wir bestens für die weitgehende Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur.

1. KAUTSKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 209.
2. KAUTSKY u. HERZBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 135.
3. KAUTSKY u. ZOCHER, *Z. f. Phys.* **9** (1922), 267; *Z. f. Elektroch.* **29** (1923), 308; *Naturw.* **11** (1923), 194.
4. FREUNDLICH, *Kolloidchemie und Biologie* (1924).
5. STOCK, *B.* **54** [A] (1924), 149.
6. K. A. HOFMANN, *B.* **49** (1916), 1550.
7. O. GROS, *Z. f. phys. Chem.* **37** (1901), 157.
8. F. WEIGERT, *Berl. Akad. Ber.* (1921), 641.
9. SKRAHAL, LUTHER, SCHILOFF, OSTWALD, BREDIG u. a. m.
10. FISCHER u. FFLEIDERER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **124** (1922), 68.
11. KAUTSKY u. NEITZKE, *Z. f. Phys.* **31** (1925), 60.
12. STOCK u. SOMIESKY, *B.* **55** (1922), 3961; STOCK u. STIEBELER, *B.* **56** (1923), 1087.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1925.
