

dukte bestehen lediglich aus CO_2 und O_2 . Dibenzoylperoxyd wird von SO_3 augenblicklich verkohlt.

Natriumperoxyd, Na_2O_2 , reagiert selbst bei 100°C nicht merklich mit SO_3 , sei es zu Peroxysulfaten ($\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_5$; $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sei es unter Reduktion des SO_3 ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 3 \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 522]

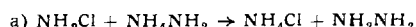
¹⁾ U. Wannagat, G. Mennicken u. J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. 268, 69 [1952]; 286, 81 [1956].

Zur Hydrazin-Bildung aus NH-Radikalen

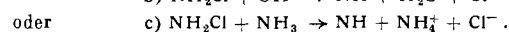
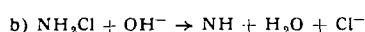
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. H. KOHNEN

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

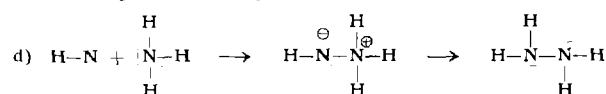
Bei der Raschig'schen Hydrazin-Synthese wird von verschiedenen Forschern¹⁾ angenommen, daß das primär gebildete NH_2Cl nicht durch Ammonolyse gemäß:



in die Endstufe des Hydrazins übergeführt wird, sondern über sekundär gebildete NH-Radikale:



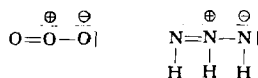
Diese reagieren mit NH_3 dann weiter:



Einen direkten Beweis für diese aus dem Reaktionsablauf begründbare Anschauung erhofften wir durch Umsetzung freier NH-Radikale mit NH_3 im Gasraum zu erbringen.

NH-Radikale in freiem Zustand mit einer Lebensdauer von $9 \cdot 10^{-4}$ sec Halbwertszeit konnten von F. O. Rice und Mitarbeitern²⁾ aus verschiedenen Ausgangsprodukten und nach verschiedenen Methoden dargestellt und in Form einer tiefblauen, festen Substanz mit flüss. Luft ausgefroren werden. Wir gingen zur Darstellung dieser Radikale von Stickstoffwassersäure aus, die wir in Glühmentladungen bei Drucken von 0,02 Torr und Sekundärspannungen von 0,9–1,0 kV gemäß $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HN} + \text{N}_2$ (e) zerlegten. Im Hinblick auf das blaue Produkt konnten wir die Angaben von Rice auf das Beste bestätigen. Wir fanden allerdings, daß bei der Umwandlung bei -125°C nicht nur Ammoniumazid ($4 \text{NH} \rightarrow \text{NH}_4\text{N}_3$), sondern zu 0,5 % auch bereits Hydrazin (als Azid) gebildet wird ($5 \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3$). Friert man die Zersetzungsprodukte des HN_3 in der Glühmentladung nicht direkt aus, sondern führt ihnen unmittelbar nach Austritt aus der Entladung zuerst NH_3 zu, so kann man an dem mit flüss. Luft gekühlten Kühlfinger eine deutlich höhere Ausbeute an Hydrazin (5–10fache Menge) trotz beträchtlicher Mengen an noch unumgesetztem blauen Produkt erzielen.

Das blaue Zersetzungsprodukt ist bisher als freies NH, als $\text{HN}=\text{NH}$ oder auch als $(\text{NH})_x$, gedeutet worden. Da NH isoelektronisch mit atomarem O ist, wäre im Hinblick auf die Farbe die Analogie $(\text{NH})_3-\text{O}_3$ durchaus vertretbar:



Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 523]

¹⁾ F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin, 1924, S. 76; L. F. Audrieth, E. Colton u. M. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 76, 1428 [1954]; vor allem bei J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264 [1955]. – ²⁾ F. O. Rice u. M. Frearno, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951]; 75, 548 [1953]; F. O. Rice u. C. H. Grelecki, ebenda 79, 1880 [1957].

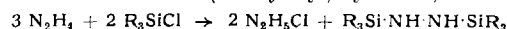
Hydrazin-Silicium-Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. W. LIEHR

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Versetzt man wasserfreies Hydrazin tropfenweise unter Rühren in N_2 -Atmosphäre mit ätherischen oder benzolischen Lösungen von Trialkyl- bzw. Triaryl-chlorsilanen im Verhältnis 3:2, so fällt unter starker Wärmeentwicklung sofort weißes Hydrazinium-(1+)-chlorid aus, doch muß die Reaktion durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß zu Ende geführt werden. Nach Abfiltrieren

des $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Abdampfen des Lösungsmittels und fraktionierter Vakuumdestillation über eine Drehbandkolonne resultieren mit hohen Ausbeuten $\text{N,N}'$ -Bis-(trialkylsilyl)-hydrazine, nach

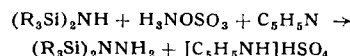


entstanden, als farblose, leicht hydrolysierende Flüssigkeiten, während das entspr. Triphenyl-Derivat fest ist. Die Verbindungen sind leicht löslich in Äther und Benzol, verbrennen mit leuchtender Flamme und reagieren explosionsartig mit konz. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1). Dargestellt wurden:

R	Kp	(Torr)	Fp	n_D	(Temp.)	D.	(Temp.)
CH_3^*	69–70 °C	40		1,4268	22 °C	0,8165	21 °C
C_2H_5^*	142–143 °C	20		1,4560	20 °C	0,8595	22,5 °C
	161–162 °C	40					
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	189–190 °C	20		1,4562	24 °C	0,8480	21,5 °C
C_6H_5			138–140 °				

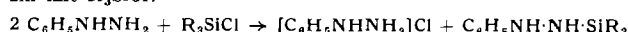
Ein monosubstituiertes Derivat konnte bei 2:1-Ansätzen nur als Triphenylsilyl hydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-NH-NH}_2$, Fp $90\text{--}92^\circ\text{C}$ (Zers.) erhalten werden; sonst entstanden Gemische des disubstituierten Produkts mit unumgesetztem Hydrazin. Es ließ sich ferner durch Zutropfen eines 1:1-Gemisches von Trimethyl- und Triäthyl-chlorsilan zu Hydrazin neben den reinen disubstituierten Verbindungen (je 30 %) ein N-Trimethylsilyl-N'-triäthyl-silylhydrazin, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-NH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Kp₄₀ 122°C ; $n_D^{16,5}$ 1,4422, darstellen (Ausbeute 35 %).

Versuche, asymmetrisch substituiertes Hydrazin analog der bei A. Meuwesen¹⁾ beschriebenen Methode zur Darstellung der N,N-Hydrazin-disulfonsäure gemäß:



darzustellen, blieben erfolglos. Ebenso konnten bisher tri- und tetrasubstituierte Trialkyl-silylhydrazine selbst unter verschärften Reaktionsbedingungen bei hohen R_3SiCl -Überschüssen und Zugabe von Pyridin zur Abspaltung und Bindung des HCl nicht erhalten werden. Da sich nach B. J. Aylett²⁾ das $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$, die einzige bisher bekannte Hydrazin-Silicium-Verbindung, bereits aus N_2H_4 und SiH_4J in der Gasphase bei Raumtemperatur bildet, können wohl nur sterische Faktoren für das Ausbleiben der Reaktionen verantwortlich gemacht werden.

Analog Hydrazin reagiert – in Benzol gelöstes – Phenylhydrazin mit R_3SiCl :

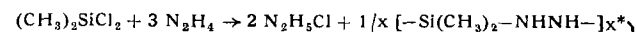


zu N-Phenyl-N'-trialkyl-silylhydrazinen. Dargestellt wurden:

R	Kp	(Torr)	Fp	n_D	(Temp.)
CH_3^*	115–116 °C	12		1,5409	19 °C
C_2H_5	118–120 °C	0,5		1,5209	19 °C
C_6H_5			80 °C		

Methylhydrazin setzt sich mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)-\text{NH-Si}(\text{CH}_3)_3$, Kp₄₀ $73\text{--}75^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,3820; D_4^{20} 0,7708 um.

Läßt man Dimethyl-dichlorsilan in ätherischer Lösung mit Hydrazin reagieren, so bildet sich nach



ein glasig-weißes, mit heller Flamme brennendes Produkt der angenäherten Zusammensetzung $\text{SiC}_2\text{N}_4\text{H}_8$, das in Benzol gelöst ein Molekulargewicht von ~ 3500 besitzt.

Die mit*) bezeichneten Verbindungen wurden gleichzeitig und unabhängig von uns von E. Wiberg und H. Bock in München dargestellt (Privatmitteilung).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 524]

¹⁾ A. Meuwesen u. H. Tischer, diese Ztschr. 67, 617 [1955]. – ²⁾ B. J. Aylett, J. inorg. nucl. Chem. 2, 325 [1956].

Silylester der Überchlorsäure

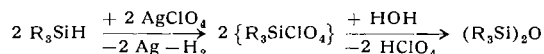
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. W. LIEHR

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Frühere Versuche, ein „Silico-kristallviolett-perchlorat“, $[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$ mit salzartiger Struktur aufzubauen, waren erfolglos¹⁾; die unter dem Einfluß der Dimethylamino-Gruppe empfindlich gewordene Si-Phenyl-Bindung brach zu leicht auf. Es interessierte, ob unsubstituierte Triaryl- bzw. Trialkyl-

siliciumperchlorate darstellbar waren und ob in diesen Verbindungen Perchlorate eines substituierten Silenium-Kations oder Silylester der Überchlorsäure vorliegen.

C. Eaborn²⁾ hatte Trialkylsilane mit Silberperchlorat umgesetzt und aus den mit Wasser zerlegten Reaktionsprodukten auf intermediäre Bildung von Siliciumperchloraten geschlossen, ohne sie zu isolieren:



M. Schmeisser³⁾ erhielt aus $SiCl_4$ und $AgClO_4$ in Acetonitril die extrem explosive Verbindung $Si(ClO_4)_4 \cdot 2 CH_3CN$.

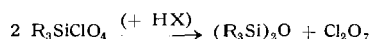
Läßt man zu einer benzolischen Lösung von Trialkyl- oder Triaryl-siliciumchloriden im trockenen N_2 -Strom eine benzolische Lösung von $AgClO_4$ unter Rühren zutropfen, so fällt quantitativ $AgCl$ aus. Die filtrierte, klare, leicht gelbliche Flüssigkeit färbt sich beim Abdampfen des Lösungsmittels dunkelbraun bis schwarz, auch wenn man sie vorher über Tierkohle klärt. Durch wiederholte Vakuumdestillation in Anteilen von 1–2 ml können die Trialkyl-siliciumperchlorate als farblose Flüssigkeiten gewonnen werden: Dargestellt wurden:

R	Kp	(Torr)	n_D	(Temp.)
CH_3	35–38 °C	14		
C_2H_5	45–46 °C	1	1,4256	25 °C
$n-C_3H_7$	75–76 °C	1	1,4350	25 °C

Die Verbindungen rauchen an der Luft, greifen Gummi und Kork an, zersetzen sich detonationsartig unter Ausstoßen schwarzer Rauchwolken in der Flamme oder bei plötzlichem Erhitzen (Abschmelzen von Ampullen), scheinen aber nicht so unberechenbar gefährlich wie die Alkylperchlorate zu sein.

Die Triaryl-siliciumperchlorate bleiben beim Abdampfen des Lösungsmittels als kristalline, mißfarbene, in Benzol nicht wieder lösliche Verbindungen zurück. Triphenyl-siliciumperchlorat, $(C_6H_5)_3SiOClO_3$ zersetzt sich explosionsartig bei 180 °C, Tri-p-tolylsiliciumperchlorat $[p-CH_3C_6H_4]_3SiOClO_3$, bei 200 °C.

Die Frage nach der Struktur, Sileniumperchlorat oder Überchlorsäuresilylester, mußte durch Umsetzung mit protonenaktiven Lösungsmitteln zu beantworten sein, da $R_3Si^+ClO_4^-$ mit H^+X^- in R_3SiX und $HClO_4$, $R_3SiO-ClO_3$ mit HX jedoch in R_3SiOH ($\rightarrow H_2O + R_3SiOSiR_3$) + $XClO_3$ übergehen sollte. Bei den Reaktionen der noch in Benzol gelösten wie auch der reinen Verbindungen mit HOH , $HOCH_3$ oder HNH_2 erhielten wir jeweils die Disiloxane $R_3SiOSiR_3$, nie jedoch Verbindungen wie R_3SiOCH_3 oder R_3SiNH_2 . Wie von vornherein erwartet, liegen danach die Verbindungen R_3SiClO_4 mit hoher Wahrscheinlichkeit als Überchlorsäure-trialkylsilylester, $R_3SiOClO_3$, vor. Endgültige Bestätigung erhoffen wir durch Auswertung der IR-Spektren, da der Reaktionsverlauf auch gemäß:



gedeutet werden kann. So bildete sich $(R_3Si)_2O$ ebenfalls bei der Behandlung des R_3SiClO_4 mit Äther; andererseits ergaben sich in den Solvolyseprodukten keine Anzeichen für $XClO_3$ ($= NH_2ClO_3$ oder CH_3OClO_3).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 525]

¹⁾ U. Wannagat u. F. Brandmair, Z. anorg. allg. Chem. 280, 223 [1955]. — ²⁾ C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 1955, 2517. — ³⁾ M. Schmeisser, diese Ztschr. 67, 493 [1955].

Reaktionen des Schwefeldichlorids mit Pyridin und verwandten Verbindungen

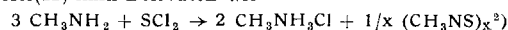
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. G. SCHINDLER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

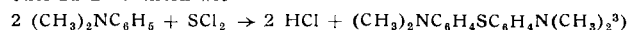
$SiCl_4$ reagiert erstaunlich heftig mit Pyridin ($= Py$) unter Bildung eines feinkristallinen Körpers $SiCl_4Py_2$, der thermisch recht stabil ist und als wahrscheinlichste Struktur die Ausbildung eines Elektronendodezetts um das Si-Atom unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Py-Stickstoffatoms in die d-Niveaus des Si besitzt¹⁾. Es interessierte, ob sich die Chloride der in der gleichen Periode weiter rechts stehenden Elemente ähnlich wie $SiCl_4$ dem Pyridin und seinen Homologen gegenüber verhalten würden.

PCl_3 reagiert — ebenso wie S_2Cl_2 — unter normalen Bedingungen nicht mit Pyridin. Dagegen setzt sich SCl_2 unter merklicher Wärmetönung mit Pyridin um. Das aus einer Lösung des SCl_2 in CCl_4 beim Zutropfen von Pyridin mit einer Ausbeute von 70–80 % ausfallende weiße, röntgenkristalline Produkt besitzt die Zusammensetzung SCl_2Py_2 . Es zersetzt sich am Licht allmählich unter Braunfärbung, thermisch langsam bereits oberhalb Raumtemperatur und schmilzt, rasch erhitzt, bei 97–98 °C. Die analog mit α -Picolin gebildete Substanz der (angenäherten) Zusammensetzung $SCl_2(C_6H_5CH_2N)$ ist sehr unbeständig. Mit Chinolin reagiert SCl_2 zu einem gelben, röntgenkristallinen Körper $SCl_2(C_6H_7N)$ vom Fp 71–73 °C (Zers.). Acridin ergibt mit SCl_2 kein einheitliches Reaktionsprodukt; hier liegen offensichtlich Gemische von $SCl_2(C_{13}H_9N)$ und $C_{13}H_9N \cdot Cl_2$ vor. Ebenso ist das aus 2,2'-Dipyridyl und SCl_2 zu erhaltende Produkt als Gemisch von $SCl_2(C_{16}H_8N_2)$ und einem kernchlorierten Derivat des N-Heterocyclus anzusehen. Die genannten SCl_2 -Additionsverbindungen rauchen an der Luft und zersetzen sich stürmisch mit Wasser unter Rückbildung der organischen Komponente und Schwefel-Abscheidung. Kalorimetrische Titrationen zeigten, daß Addukte in anderen stöchiometrischen Verhältnissen als 1:1 bzw. 1:2 nicht auftreten.

Die Vielseitigkeit der Einwirkung des SCl_2 auf Ammoniak-Derivate mit organischen Substituenten wie SCl_2 - oder Cl_2 -Addition, Chlorierung, Kondensationen unter HCl -Abspaltung zu Schwefel(II)-imin-Derivaten wie



oder zu Thioäthern wie



zeigt sich auch bei der Einwirkung von SCl_2 auf Acetonitril als Lösungsmittel. Es fällt bei zweitägigem Stehen in mäßiger Ausbeute eine gelbgrüne, kristalline Verbindung vom Fp 132–133 °C mit der Zusammensetzung $C_2H_3NS_2Cl_2$. Sie bildet sich auch aus Chlor-acetonitril und S_2Cl_2 und ist vermutlich im labilen Fünfringsystem eines 2,3,4-Trichlor-2,3-dithiazols aufgebaut.

Es gelang nicht, SCl_4 in Tetrahydrofuran-Lösung oder in ätherischer Suspension bei –60 °C mit Pyridin unzersetzt zur Reaktion zu bringen. In den sehr zersetzlichen, zur Cl_2 -Abspaltung neigenden Produkten lag neben SCl_4Py -Addukt auch das SCl_2Py_2 vor. Ebenso konnte SCl_2Py_2 durch Einwirkung von Cl_2 nur teilweise zu einem SCl_4Py -Addukt umgewandelt werden. Setzt man äquimolare Mengen von SCl_2 und SCl_4 in Tetrahydrofuran mit NH_3 um, so erhält man mit über 50 % Ausbeute $(SN)_4$, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmelzpunktrein ist und auf Schlag detoniert.

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 526]

¹⁾ U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 277, 73 [1954]. — ²⁾ B. D. Stone u. M. L. Nielsen, J. Amer. chem. Soc. 79, 1264 [1957]. — ³⁾ E. Holzmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2056 [1888].

Literatur

Physical Methods in Chemical Analysis, Band 3, herausgeg. v. W. G. Berl. Academic Press Inc., New York 1956. 1. Aufl., XII, 652 S. geb. \$ 15.—

Der dritte Band dieses Sammelwerkes bringt wiederum aus der Feder von Fachspezialisten Einzelabhandlungen über analytische Methoden.

Die Röntgenstrahlanalyse, von der im ersten Bande die Absorption und Beugung behandelt wurden, wird in diesem Bande durch die Fluoreszenz-Analyse ergänzt. G. L. Clark gibt eine Übersicht über die Entwicklung und die Ergebnisse der Methode, die sich mit der Emissionsspektalanalyse zur Untersuchung anorganischer Proben wie Legierungen, Mineralien, Aschen u. dgl. bestens ergänzt. Als Erweiterung des Kapitels über Emissionsspektrographie erscheint ein Abschnitt über Flammenphoto-

metrie von K. W. Gardiner, der gut in die Methode einführt, die handelsüblichen (USA) Geräte vergleicht und eine Zusammenstellung der Möglichkeiten und der Grenzen der Flammenphotometrie bringt. Das Kapitel über Absorptionsspektroskopie des ersten Bandes erweitert ein Abschnitt über Mikrowellenspektroskopie. B. P. Dailey gibt eine theoretische Einführung und eine kurze Schilderung gebräuchlicher Mikrowellenspektrographen; eine Diskussion der Möglichkeiten dieser Methode im Vergleich zu den bereits eingeführten physikalisch-analytischen Methoden vermißt man besonders deswegen, weil die angeführten Beispiele analytisch kaum Vorteile gegenüber der IR- oder Massenspektroskopie aufweisen. Es folgen drei Artikel über elektroanalytische Methoden der Spuren-Analyse von W. D. Cooke, über Elektrophoretographie (Elektrophorese) von T. Wieland und K. Dose sowie über