

Formeln, z. B. $(\text{OH})\text{Si}[\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3^1)$, geben ein vollständigeres Bild des Stoffes als Namen und sind fast immer kürzer als letztere.

Nomenklatur der Borverbindungen.

Für die Nomenklatur der Borverbindungen gelten entsprechende Regeln wie für diejenigen der Siliciumverbindungen. Die Grundlage bilden die »Borane«

BH_3 (noch nicht bekannt) = Monoboran,

B_2H_6 = Diboran usw.

Von ihnen lassen sich Bezeichnungen wie »Monoboryl«, »Monoboranol«, »Monoboransäure« usw. ableiten. Dem »Silico« entspricht »Boro«.

Den bisher meist »Boryl« genannten Borsäurerest BO wird man künftig besser als »Boroyl« bezeichnen, um Verwechslungen mit den »Borylen«, BH_3 usw., vorzubeugen.

Hrn. P. Jacobson sei auch an dieser Stelle für seinen wertvollen Rat in den hier behandelten Nomenklaturfragen herzlich gedankt.

10. Alfred Stock und Carl Somieski:

Siliciumwasserstoffe. I. Die aus Magnesiumsilicid und Säuren entstehenden Siliciumwasserstoffe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 22. November 1915.)

Während viele halogen- und kohlenstoffhaltige Abkömmlinge der Siliciumwasserstoffe beschrieben worden sind, wußte man von letzteren selbst bisher nur wenig. Die Vervollständigung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete war aus mehreren Gründen erwünscht. Abgesehen von dem Interesse, welches die einfachsten Verbindungen der Elemente an sich bieten, lassen sich aus der Vergleichung der Wasserstoffverbindungen des Siliciums, des Bors und des Kohlenstoffes und aus den Umsetzungen dieser Verbindungen wertvolle Aufklärungen über Valenz- und Affinitätsfragen erwarten. Auch die Fortführung unserer Untersuchungen über die Borwasserstoffverbindungen verlangte eine genauere Bekanntschaft mit den Siliciumwasserstoffen, weil sich diese infolge des unvermeidlichen Siliciumgehaltes des Magnesiumborides²⁾,

¹⁾ Khotinsky und Seregenkoff, B. 41, 2949 [1908]; dort »Trisilicobenzoyl-kieselsäure« genannt.

²⁾ Vergl. Stock und Massenez, B. 45, 3544 [1912].

aus welchem die Borwasserstoffe dargestellt werden, den letzteren beimischen und von ihnen schwierig zu trennen sind.

1. Die bisherigen Untersuchungen über die Siliciumwasserstoffe.

Den einfachsten Siliciumwasserstoff, SiH_4 , das Monosilan¹⁾, entdeckten Wöhler und Buff²⁾ 1857 beim Lösen siliciumhaltigen Aluminiums in Salzsäure; sie untersuchten ihn nur qualitativ. Wöbler erhielt ihn bald auch durch Zersetzen von Mangansilicid³⁾ und Magnesiumsilicid⁴⁾ mit Säuren. Friedel und Ladenburg⁵⁾ fanden bei ihren Untersuchungen über das »Silicochloroform«, daß SiH_4 auch durch Einwirkung von Natrium auf Triäthoxy-monosilan (»Silico-orthoameisensäure-äthylester«) entsteht. Die bemerkenswerte Reaktion verläuft — ohne Veränderung des Natriums — nach der Gleichung



Friedel und Ladenburg stellten die Formel » SiH_4 « fest. Spätere Untersuchungen über das Monosilan behandelten gewisse Reaktionen (Mahn 1869)⁶⁾, die Einwirkung der Wärme, des elektrischen Funkens und der dunklen elektrischen Entladung (Ogier 1880)⁷⁾, die Darstellung aus Magnesiumsilicid (Gattermann 1889)⁸⁾, den Siedepunkt (Dufour 1904)⁹⁾, die Entstehung beim Eintragen von Natriumformiat in siliciumhaltiges Aluminium (Vournasos 1910)¹⁰⁾, verschiedene Konstanten (Adwentowski und Drozdowski 1911)¹¹⁾, den Zerfall in der Wärme (v. Wartenberg 1912)¹²⁾, noch einmal die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung (Besson 1912)¹³⁾ und diejenige des ultravioletten Lichtes (Berthelot und Gaudechon 1913)¹⁴⁾.

1902 beobachteten Moissan und Smiles¹⁵⁾, als sie das aus Magnesiumsilicid und Salzsäure dargestellte, hauptsächlich aus Wasserstoff bestehende Gas mit flüssiger Luft kühlten und das Kondensat fraktioniert vergasten, daß außer SiH_4 ein zweiter Siliciumwasserstoff existierte, dem sie die Formel des Disilanes, Si_2H_6 (Sdp. 52°), zuschrieben. Nach Moissan¹⁶⁾ bildete sich dieselbe Verbindung aus dem Lithiumsilicid, Li_6Si_2 , und Säure. Lebeau¹⁷⁾ zeigte, daß die Substanz,

¹⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung. ²⁾ A. **103**, 218 [1857].

³⁾ A. **106**, 56 [1858]. ⁴⁾ A. **107**, 112 [1858]. ⁵⁾ A. **143**, 118 [1867].

⁶⁾ Vergl. J. **1869**, 248. ⁷⁾ A. ch. [5] **20**, 32 [1880]. ⁸⁾ B. **22**, 186 [1889].

⁹⁾ C. r. **138**, 1040 [1904]. ¹⁰⁾ B. **43**, 2272 [1910].

¹¹⁾ Anzeig. Akad. Wiss. Krakau **1911**, Reihe A, 330; C. **1911**, II. 1906.

¹²⁾ Z. El. Ch. **18**, 658 [1912]. ¹³⁾ C. r. **154**, 1604 [1912].

¹⁴⁾ C. r. **156**, 1243 [1913].

¹⁵⁾ C. r. **134**, 569 und 1549 [1902]. ¹⁶⁾ C. r. **135**, 1284 [1902].

¹⁷⁾ C. r. **148**, 43 [1909] und Bl. [4] **5**, 89 [1909].

welche Moissan und Smiles als Si_2H_6 angesprochen hatten, nicht einheitlich war, sondern aus einem Gemische von Si_2H_6 (Siedepunkt nach Lebeau: -7°) mit einem weniger flüchtigen Anteile bestand. Letzterer sei wahrscheinlich Si_2H_4 und bedinge die Selbstentzündlichkeit der gewöhnlichen SiH_4 - und Si_2H_6 -Präparate.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß auch Lebeau noch kein einheitliches Disilan in Händen hatte (der Siedepunkt des reinen Si_2H_6 ist -15°) und daß augenscheinlich auch wirklich reines SiH_4 bisher noch nicht untersucht gewesen ist.

Die Literaturangaben über weitere Siliciumwasserstoffe haben geringen Wert. Berzelius vermutete, daß sein aus Siliciumfluorid und Kalium gewonnenes Silicium feste Siliciumwasserstoffe enthielt. Nach Ogier (l. c.) bildete sich aus SiH_4 durch die dunkle elektrische Entladung eine feste gelbe Substanz, Si_2H_3 oder $(\text{Si}_2\text{H}_3)_n$, die mit Kalilauge Wasserstoff, beim Erhitzen Siliciumwasserstoff lieferte; eine einwandfreie Analyse wurde nicht ausgeführt, die Einheitlichkeit des Stoffes nicht bewiesen. Dasselbe gilt für das angebliche Si_2H_2 Bradleys¹⁾, welches beim Behandeln von Calciumsilicid mit Säure als gelber kristallinischer Körper entstehen soll.

2. Übersicht über unsere Versuche.

Indem wir unter möglichster Ausschließung aller Verunreinigungen Magnesiumsilicid mit Salzsäure zersetzten, bekamen wir ein neben Wasserstoff nur Siliciumwasserstoff enthaltendes »Rohgas«. Die Siliciumwasserstoffe wurden aus ihm in flüssiger Luft abgeschieden und nach den früher beschriebenen Grundsätzen²⁾ durch Destillieren im Vakuum unter steter Kontrolle mittels Tensionsmessungen in einheitliche Fraktionen zerlegt. Die Ausbildung der schon bei unseren Untersuchungen über die Borwasserstoffe³⁾ benutzten Methoden führte zu einem experimentellen Präzisionsverfahren, welches trotz Anwendung kleiner Mengen Ausgangsmaterial eindeutige Ergebnisse lieferte.

Bei der Einwirkung von Säure auf Magnesiumsilicid entstehen, wie sich ergab, Monosilan, SiH_4 , Disilan, Si_2H_6 , Trisilan, Si_3H_8 , Tetrasilan, Si_4H_{10} , und wahrscheinlich auch Pentasilan, Si_5H_{12} , und Hexasilan, Si_6H_{14} .

Die ersten vier Hydride wurden in reiner Form isoliert. Disilen, Si_2H_4 , dessen Bildung Lebeau vermutete, tritt nicht auf.

¹⁾ Chem. N. 82, 149 [1900]; C. 1900, II, 890.

²⁾ Stock, B. 47, 154 [1914].

³⁾ Stock, Kuss und Priess, B. 47, 3124 [1914].

Der Erledigung unserer eigentlichen Aufgabe gingen Versuche über die Darstellung des Magnesiumsilicides und über dessen Zersetzung durch Säure voraus.

Alle Gasvolumina in dieser Mitteilung sind, wenn nichts anderes bemerkt, auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduziert. Die Druckangaben gelten für Quecksilber von Zimmertemperatur. Zur Messung der niedrigen Temperaturen dienten von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichte, beim Schmelzpunkte des Schwefelkohlenstoffes ¹⁾ und im Temperaturgebiete der flüssigen Luft mit dem Sauerstoff-Tensionsthermometer ²⁾ nachgeprüfte Thermometer. Für die gasanalytischen Untersuchungen wurde die Quecksilberwanne ³⁾ benutzt. Das Volumen der Gasmeßrohre bestimmten wir bei wichtigeren Messungen durch Auswägen mit Quecksilber nach.

3. Die Darstellung des Magnesiumsilicides.

Für die Gewinnung größerer Siliciumwasserstoffmengen kommt nur die Zersetzung von Magnesiumsilicid durch Säuren in Betracht. Das oben erwähnte Friedel-Ladenburgsche Verfahren, welches vom Triäthoxy-monosilan ausgeht, ist zu umständlich. Es liefert übrigens nach Adwentowski und Drozdowski (l. c.) kein reines SiH_4 , wie seine Entdecker annahmen.

Das Magnesiumsilicid kann verschieden dargestellt werden. Wöhler erhielt es durch Erhitzen von Natrium mit Magnesiumchlorid, Natriumfluosilicat und Natriumchlorid, Geuther ⁴⁾ durch Schmelzen von Magnesium mit Natriumfluosilicat unter einer Natriumchlorid-Decke, Warren ⁵⁾ — in kleiner Menge neben Silicium — aus Siliciumfluorid und Magnesium, Winkler ⁶⁾ durch Erhitzen von Magnesium mit Silicium, Gattermann (l. c.) durch Glühen von Magnesium mit gepulvertem Quarzsande. Das letztgenannte Verfahren ist das einfachste, zumal es sich, wie Besson ⁷⁾ fand, »magnesio-thermisch«, ohne äußere Wärmezufuhr, vornehmen läßt. Ein wohl aus Silicium und Magnesium dargestelltes »Silicium-Magnesium« ist im Handel. Wir verzichteten auf dessen Anwendung, weil es für unsere Zwecke nicht rein genug war.

Wir mußten darauf sehen, daß das Rohgas neben Wasserstoff ausschließlich Siliciumwasserstoffe enthielt. Als unerwünschte Verunreinigungen kamen besonders Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff in Betracht, die Besson bei Benutzung des aus Quarz

¹⁾ Vergl. Stock und Friederici, B. 46, 1971 [1913].

²⁾ Stock und Nielsen, B. 39, 2066 [1906]; v. Siemens, Ann. d. Phys. 42, 887 [1913].

³⁾ Vergl. Stock, B. 41, 3834 [1908]. ⁴⁾ J. pr. [1] 95, 426 [1865].

⁵⁾ Chem. N. 58, 215 [1888]. ⁶⁾ B. 23, 2652 [1890].

⁷⁾ C. r. 154, 116 [1912].

und Magnesium dargestellten »Silicides«¹⁾ im Rohgase immer fand und daraus nur umständlich entfernen konnte. Wir benutzten daher als Ausgangsmaterial statt des Quarzes gefällte Kieselsäure, das »Kieselsäurehydrat«-Kahlbaum (a) und das teuerere »Kieselsäurehydrat alkali-frei«-Kahlbaum (b). In beiden Präparaten ließen sich außer Silicium keine anderen Nichtmetalle nachweisen. b war sehr rein und verflüchtigte sich beim Abrauchen mit Flußsäure restlos; bei a blieb hierbei ein Rückstand, der Natrium, etwas Aluminium und Spuren Eisen enthielt und bei verschiedenen Proben in geglühtem Zustande 0.3—2.0 % vom Gewichte des entwässerten Oxydes wog (er wird im Folgenden kurz als »Rückstand« bezeichnet). — Magnesium verwendeten wir in Form des käuflichen Pulvers, in welchem sich, von etwas Carbonat abgesehen, an Nichtmetallen nur belanglose Spuren Phosphor befanden (die bei der Oxydation von 1 g Metall mit Salpetersäure entstehende Lösung gab mit Molybdatlösung schwache Gelbfärbung, keinen Niederschlag).

Das Kieselsäurehydrat wurde durch mehrstündiges Glühen im Perrot-Ofen entwässert, wobei a etwa 20 %, b gegen 30 % Wasser verlor. Die Präparate sinterten hierbei um so stärker, je mehr Alkali sie enthielten, je größer ihr »Rückstand« war. Bei 0.3 % »Rückstand« erfolgte nur schwaches Zusammenbacken des Pulvers, bei 2 % Zusammenschmelzen zu einer schwierig zu zerkleinernden Masse.

Der Verlauf der Reaktion des Magnesiums mit dem Siliciumdioxyd und die Brauchbarkeit des entstehenden »Silicides« waren in hohem Grade abhängig vom Mischungsverhältnisse der beiden Ausgangsmaterialien und von der Reaktionstemperatur. Die letztere wurde u. a. durch den Grad der Verteilung des Oxydes beeinflusst. Das aus dem alkalifreien Kieselsäurehydrate hergestellte, nicht gesinterte Oxyd reagierte weit heftiger als das kompaktere aus dem gewöhnlichen Hydrate gewonnene, und dieses wieder um so träger, je mehr »Rückstand« es enthielt und je mehr es beim Glühen seine Oberfläche verkleinert hatte. Um den Einfluß der einzelnen Faktoren auf den Reaktionsverlauf kennen zu lernen, brachten wir je 100 g verschiedener Mischungen in dem später beschriebenen, in kaltem Wasser stehenden Eisentiegel zur Reaktion, die sich unter Selbsterhitzung der Masse bis auf Weißglut in einigen Sekunden vollzog, leiteten bis zum Erkalten des Tiegelinhaltes Wasserstoff zu und untersuchten das Reaktionsprodukt. Gutes »Silicid« war schön blau, krystallinisch glänzend und entwickelte mit Salzsäure unter Bildung

¹⁾ »Silicid« bezeichnet hier und im Folgenden keine einheitliche Verbindung, sondern das, u. a. Magnesiumoxyd und überschüssiges Magnesium enthaltende, Reaktionsprodukt von Siliciumdioxyd und Magnesium.

eines weißlichen Rückstandes ein Gas, welches an der Luft sofort Feuer fing und mit heller Flamme und starker Rauchentwicklung verbrannte.

Die Reaktionsgleichung $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} = \text{SiMg}_2 + 2\text{MgO}$ würde ein Mischungsverhältnis von einem Gewichtsteile SiO_2 zu 1.6 Teilen Mg verlangen. Eine so zusammengesetzte Mischung reagierte zu heftig; die starke Reaktionswärme zersetzte augenscheinlich das zunächst gebildete Magnesiumsilicid wieder, indem Magnesium abdestillierte und Silicium zurückblieb. Noch energischer verlief die Reaktion bei etwas magnesiumärmeren Mischungen; 1 Gewichtsteil SiO_2 und 1.33 Gewichtsteile Mg reagierten stürmisch und gaben ein Produkt, welches mit Salzsäure kein selbstentzündliches Gas mehr entwickelte. Das günstigste (auch schon von Besson benutzte) Gewichtsverhältnis war 1 Tl. SiO_2 auf 2 Tle. Mg.

Alkalifreies SiO_2 reagierte zu lebhaft; es entstand ein schwärzliches, stark siliciumhaltiges, mit Säure kaum Gas entwickelndes »Silicid«. Zu hoher Alkaligehalt (1 % »Rückstand« und darüber) veranlaßte, daß sich bei der Reaktion viel Natrium bildete, welches teils an der Tiegelwandung destillierte, teils im Silicide blieb und dieses an der Luft zum Verglimmen brachte. Als geeignet erwies sich ein Siliciumdioxid mit etwa 0.4 % »Rückstand«.

Daß hohe Reaktionstemperatur die Güte des Silicides verminderte, folgte aus einem Versuche, bei welchem wir alkalifreies SiO_2 verwendeten, aber die Kühlung wirksamer als sonst gestalteten, indem wir die reagierende Schicht durch Einsetzen eines Schamottezylinders in den Eisentiegel dünner machten. Hierbei entstand im Gegensatz zu dem früheren Versuche brauchbares »Silicid«.

Die folgende Vorschrift für die praktische Darstellung des »Silicides« berücksichtigt unsere verschiedenen Erfahrungen:

Phosphor- und schwefelfreies Kieselsäurehydrat, welches nach Abrauchen mit Flußsäure und Glühen 0.3—0.5 % (bezogen auf das Gewicht des entwässerten Präparates) alkalihaltigen Rückstand hinterläßt, wird durch mehrstündiges Erhitzen auf helle Rotglut entwässert. Steht kein Präparat von passendem Alkaligehalte zur Verfügung, so stellt man es durch Mischen von rückstandreicherem mit alkalifreiem Kieselsäurehydrate her. Das sorgfältig gepulverte Anhydrid mischt man innig mit der doppelten Gewichtsmenge Magnesiumpulver. 100 g Mischung werden in einem etwa 1000 ccm fassenden Eisentiegel¹⁾, der in ein großes Gefäß mit kaltem Wasser tief ein-

¹⁾ Wir benutzten einen gerade vorhandenen schmiedeeisernen konischen Tiegel von 1 cm Wandstärke, 16.5 cm Tiefe und 6 cm unterer, 11 cm oberer Weite. Der Deckel griff rings über den Tiegelrand über und trug in der

taucht, durch ein Sturmstreichholz zur Reaktion gebracht. Die Reaktion geht unter Entwicklung strahlender Weißglut (dunkle Brille!) schnell durch die ganze Masse hindurch. Unmittelbar nach ihrem Eintreten setzt man den ein Gaszuleitungsrohr tragenden Tiegeldeckel auf. Durch das Rohr wird ein kräftiger Wasserstoffstrom (Bombe; Waschflasche mit Schwefelsäure; Wasserstoff vor dem Aufsetzen des Deckels anzünden) geleitet. Ein wenig Magnesium brennt am Tiegeldeckel heraus. Nachdem das Reaktionsprodukt im Wasserstoffstrom erkaltet ist ($\frac{1}{2}$ Stunde), wird es als zusammenhängender Kuchen aus dem Tiegel geschüttet, nach Beseitigen der Reste des Sturmstreichholzes und nach Entfernen des nach außen destillierten Magnesiums (Stahlbürste) grob zerkleinert, durch ein 1-mm-Sieb getrieben und verschlossen aufbewahrt. An freier Luft würde es Kohlendioxyd¹⁾ binden. Es muß intensiv blau und einheitlich krystallinisch aussehen.

4. Über die Zersetzung des »Magnesiumsilicides« durch Säuren.

Bei der Reaktion zwischen »Magnesiumsilicid« und Säuren entsteht neben flüchtigen Siliciumwasserstoffen und viel Wasserstoff, dessen Bildung, wenigstens teilweise, auf das im »Silicid« enthaltene freie Magnesium zurückzuführen ist, eine feste weißliche Substanz. Diese enthält, wie schon Wöhler fand, sauerstoffarme, in Laugen unter Wasserstoffentwicklung lösliche Siliciumverbindungen; nach Besson²⁾ soll sie $H_2Si_2O_4$, sog. »Silico-oxalsäure«, sein.

Nach unseren Beobachtungen verläuft die Einwirkung der Säure auf das »Silicid« in zwei Stufen. Zunächst reagiert die Säure in der Kälte kräftig unter starker Entwicklung siliciumwasserstoffhaltigen Gases. Ein hierbei bleibender, auf der Flüssigkeit schwimmender, braungrauer Rückstand wird dann unter weiterer Gasentwicklung in der Kälte sehr langsam, in der Wärme ziemlich schnell zersetzt, wobei er sich schließlich fast weiß färbt.

Wegen der Empfindlichkeit der Siliciumwasserstoffe gegenüber Alkali und auch Wasser hängen die Ausbeuten an Siliciumwasserstoff stark von den Bedingungen ab, unter denen das »Silicid« durch die

Mitte ein 1 m langes, eisernes, eingeschraubtes Gaseinleitungsrohr. Es wird sich jeder andere Eisen- oder Nickeltiegel von passender Größe ebenso gut verwenden lassen. Man muß dafür sorgen, daß bei der Reaktion auch der Tiegelboden genügend gekühlt wird. Am besten hängt der Tiegel in einem Ringe innerhalb des Kühlwassers.

¹⁾ Das zuvor im Magnesium enthaltene Kohlendioxyd ist bei der Reaktion durch Reduktion zu Kohlenstoff zerstört worden.

²⁾ C. r. 154, 1604 [1912].

Säure zersetzt wird. Dagegen ist es den älteren Untersuchungen zufolge ziemlich gleichgültig, welche der starken Säuren man bei der Reaktion benutzt. Wir verwendeten Salzsäure, weil sie keine Nebenreaktionen befürchten läßt.

Nach Besson ¹⁾ ist das »Rohgas« um so reicher an Siliciumwasserstoff, je schneller und bei je niedrigerer Temperatur es entwickelt wird. Da die vollständige Zersetzung des »Silicides« in der Kälte zu langsam verläuft, wählten wir eine mittlere Temperatur von etwa 50°.

Während man früher das »Silicid« mit Wasser übergießt und allmählich Säure hinzufügt, zeigten Adwentowski und Drozdowski, daß die Siliciumwasserstoff-Ausbeuten besser werden, wenn das »Silicid« in nicht zu verdünnte Säure eingetragen wird. Entsprechendes beobachteten wir früher bei der Entwicklung der Borwasserstoffe aus »Magnesiumborid« und bei der Darstellung des Antimonwasserstoffes aus Magnesiumantimonid. Der Unterschied erklärt sich in allen diesen Fällen durch die Empfindlichkeit der genannten Hydride gegen Alkali. Ein großer Säureüberschuß verhindert, daß durch Magnesiumoxyd eine, auch bei nur stellenweisem und vorübergehendem Auftreten die Ausbeute schädigende, basische Reaktion hervorgerufen wird.

Bei der Einwirkung der Säure auf das »Silicid« ist für genügende Berührung der reagierenden Stoffe zu sorgen. Diese wird dadurch erschwert, daß die festen Substanzen, welche bei der Reaktion zunächst entstehen, als Haut auf der Säure schwimmen und starke Schaumbildung hervorrufen. Die notwendige Durchmischung läßt sich nur durch kräftiges Schütteln des Reaktionsgefäßes erreichen.

Die Selbstentzündlichkeit des Rohgases erfordert besondere Vorsicht.

5. Die Darstellung des Rohgases.

Anfangs versuchten wir, das gleichmäßige Einwerfen des »Silicides« in die Salzsäure in der bei der Darstellung der Borwasserstoffe benutzten Weise ²⁾ mittels einer Art von Transportschraube vorzunehmen. Da sich die Schraube durch das »Silicid« verschmierte, konstruierten wir eine andere Vorrichtung, die sich gut bewährte und die in ähnlichen Fällen, unabhängig von der Korngröße und sonstigen Beschaffenheit der in die Flüssigkeit einzutragenden Substanz, verwendet werden kann. Weil es auf die von uns erprobten Abmessungen ankommt, wenn der Apparat gut arbeiten soll, geben wir eine genaue Beschreibung.

Im Außenrohre *A* (Abbildung 1) (4 cm weit, 40 cm lang, 2—3 mm stark) steht, durch den niedrigen Gummistopfen *B* gehalten, das »Fallrohr« *C*

¹⁾ C. r. 154, 116 [1912].

²⁾ B. 45, 3550 [1912]; 46, 1960 [1913]; 47, 811, 3116 [1914].

(0.6 cm weit, 40 cm lang, 1 mm stark; möglichst zylindrisch und gerade; oben scharfkantig zugeschliffen). *C* ragt auf 18 cm Länge unterhalb des Stopfens *B* hervor. Letzterer wird durch einen Metallbügel oder dergl., *D*, vor dem Herausfallen geschützt. *A* trägt dicht über seiner unteren, 2.5 cm weiten Öffnung das Ansatzrohr *E*. Dieses steht durch einen Gummischlauch mit dem T-Rohre *F* (0.5 cm weit, 30 cm lang) in Verbindung. *F* ist unten durch einen Gummischlauch mit der Klemmschraube *G* verschlossen. Über *F* befindet sich das aus einer abgesprengten Flasche hergestellte Quecksilbergesäß *H* (10 cm weit, 5 cm tief), welches unten in einem festge kitteten Stopfen ein 13 cm langes Rohr, daran einen Gummischlauch mit der Klemmschraube *J* und ein in eine 0.2 cm weite Spitze auslaufendes Glasröhrchen trägt. Letzteres endet dicht oberhalb Rohr *F*.

Auf dem Fallrohre *C* gleitet der durchbohrte (Bohrung: 0.9 cm) 3.5 cm dicke, 4 cm hohe zylindrische Holzklotz *K*. Er ist oben auf 1 cm Länge etwas abgedreht und trägt den ange kitteten Glaszylinder *L* (3.3 cm weit, 13 cm lang, 1 mm stark). Für die Führung und Abdichtung zwischen dem Fallrohre *C* und dem Holzklotze *K* sorgen ein eisernes, an der Unterseite des Klotzes mit Eisenschraubchen befestigtes Führungsscheibchen und ein 4 mm starkes Filzplättchen, welches durch ein dünnes Metallscheibchen und zwei Schraubchen oben auf dem Holze gehalten wird und durch Anziehen der Schrauben zusammengepreßt werden kann. Am offenen Ende des Glaszylinders *L* befindet sich ein Drahtbügel. Die obere Öffnung des Außenrohres *A* ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch welchen das 1.5 cm weite Rohr *M* hindurchgeht. *M* trägt oben den kleinen Gummistopfen *N*, seitlich das zum Zuleiten von Wasserstoff dienende Ansatzrohr *O*.

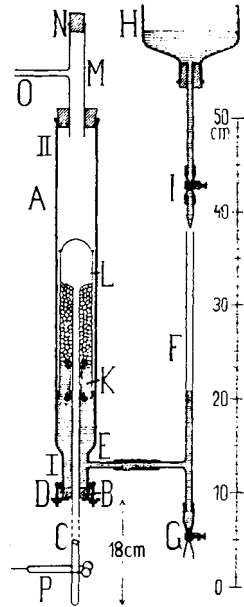


Abb. 1.

Die obere Öffnung des Außenrohres *A* ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch welchen das 1.5 cm weite Rohr *M* hindurchgeht. *M* trägt oben den kleinen Gummistopfen *N*, seitlich das zum Zuleiten von Wasserstoff dienende Ansatzrohr *O*.

Am unteren Ende des Fallrohres *C* befindet sich der Klopfer *P*. Er ist aus einer elektrischen Klingel durch Abnehmen der Glocke und Ersetzen des einfachen Klöppels durch einen gabelförmigen Doppelklöppel (Länge: 10 cm, Abstand der Zinken: 1.3 cm; Durchmesser der Endkugeln: 0.9 cm) hergestellt und bringt, durch einen Akkumulator betrieben, das Fallrohr *C* zu gleichmäßigem und kräftigem Vibrieren. Rohr *A* wird zweckmäßig bei I und II eingespannt.

Der Raum zwischen *C* und dem Zylinder *L* wird mittels eines langen, unten etwas gebogenen Trichterrohres mit »Silicide« gefüllt, von dem er etwa 100 g faßt. Läßt man nun durch Öffnen der Klemmschraube *J* Quecksilber in Rohr *F* und durch *E* nach *A* unter den Holzklotz *K* treten, so wird letzterer samt dem Zylinder *L* und dem »Silicide« durch das Quecksilber gehoben, und das »Silicide« beginnt nach innen in die Öffnung des Fallrohres *C* zu

fallen¹⁾. Bei gutem Arbeiten des Klopfers *P* bildet das »Silicid« einen ganz flachen Trichter um die obere Mündung von *C* herum. Die Geschwindigkeit des Einfallens kann durch Änderung des Quecksilberzuflusses mittels der Klemmschraube *J* geregelt werden.

An *C* schließt sich unten der Kolben mit der Salzsäure an, in welche das »Silicid« hineinfällt. Von *O* aus wird während der Zersetzung ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Er schützt das »Silicid« in *L* vor Luft, erleichtert das Herabfallen der Substanz im Fallrohre *C* und verhindert, daß in letzteres von unten her Salzsäuredämpfe oder -tröpfchen eindringen.

Soll die Siliciumwasserstoffentwicklung unterbrochen und das unzersetzte »Silicid« zurückgewogen werden, so schließt man Klemmschraube *J*, öffnet Klemmschraube *G* und läßt das Quecksilber aus Rohr *A* ab. Man entfernt dann den Rohr *M* tragenden Stopfen, verschließt die obere Öffnung von *C* durch einen am Ende eines Stabes befestigten konischen Stöpsel, setzt den Klopfer in Tätigkeit und zieht den Zylinder *L* am Bügel samt dem Holzklotze *K*, dem »Silicide« und dem konischen Stöpsel heraus. Letzterer verschließt dabei die Öffnung im Holzklotze.

Will man, ohne die Gasentwicklung zu unterbrechen, neues »Silicid« zugeben, so senkt man zunächst den Holzklotz *K* durch Ablassen von Quecksilber, verstärkt den Wasserstoffstrom, entfernt schnell den oberen Stopfen *N*, führt das lange Trichterrohr ein, schüttet »Silicid« zu usw.

Die Vorrichtung arbeitet weniger gleichmäßig, wenn sich nur noch eine dünne Schicht »Silicid« in *L* befindet. Es empfiehlt sich deshalb, von vornherein in *L* etwas mehr »Silicid« hineinzugeben, als man zersetzen will.

Wegen der Explosionsgefahr darf kein »Silicid« in die Säure fallen, ehe die gesamte Apparatur mit Wasserstoff gefüllt ist.

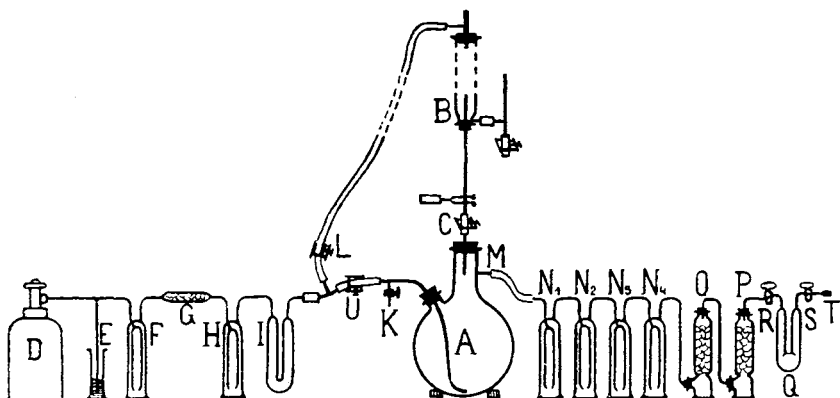


Abb. 2.

Abb. 2 veranschaulicht den ganzen Gasentwicklungsapparat. Der mit einem Tubus und einem Gasableitungsrohre versehene 4-l-Kolben *A* wird mit

¹⁾ In diesem Zustande ist der Apparat in Abbildung 1 dargestellt.

3 l 10-prozentiger Salzsäure beschickt. Er steht in einem niedrigen Ringe auf der Tischfläche. Sein Inhalt kann durch kreisendes und rüttelndes Bewegen des Kolbens kräftig durchgeschüttelt werden. Über *A* befindet sich die Apparatur zum Eintragen des »Silicides«, *B*, deren Fallrohr durch einen mittels der Klemmschraube *C* zu schließenden Gummischlauch mit einem bis in die Mitte des Kolbenhalses ragenden Glasrohre von 0.8 cm Weite verbunden ist. Der Tubus des Kolbens trägt ein bis zum Kolbenboden reichendes Gasleitungsrohr, durch welches Wasserstoff (Druckflasche *D*, Quecksilber-Sicherheitsventil *E*¹⁾), Waschflasche mit Schwefelsäure *F*, auf Dunkelrotglut erhitztes Rohr mit Platin-Asbest *G*, Waschflasche mit Schwefelsäure *H*, mit flüssiger Luft zu kühlendes, etwa 200 ccm fassendes U-Rohr *J*), oder durch Hahn *K* luftfreies Kohlendioxyd zugeführt werden kann. Hahn *K* bleibt vorläufig fest geschlossen; es ist durchaus zu vermeiden, daß sich dem Rohgase Kohlendioxyd beimischt.

Man vertreibt zunächst die Luft aus der Apparatur sorgfältig durch Wasserstoff. Die Wasserstoffzuleitung gabelt sich hinter dem U-Rohre *J*, so daß (Regulierung mit der Klemmschraube *L*) ein kleinerer Teil des Wasserstoffes durch *B*, der Rest durch die Säure im Kolben *A* streicht. Das Durchleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes wird mehrere Stunden lang fortgesetzt, wobei man zuletzt den Wasserstoff im U-Rohre *J* mit flüssiger Luft kühlt, um ihn von kondensierbaren Bestandteilen zu befreien. Das Gas verläßt den Kolben *A* durch das Ansatzrohr *M*, geht durch vier mit Wasser gefüllte Waschflaschen *N*₁ bis *N*₄, in denen aller Chlorwasserstoff zurückgehalten wird, einen Trockenturm mit Calciumchlorid *O*, einen Turm mit Phosphorpentoxyd-Glaswolle *P* und das Kondensations-U-Rohr *Q*. Dieses dient später zum Kondensieren der Siliciumwasserstoffe und ist so geräumig (Weite: 2 cm, Höhe: 20 cm, Inhalt der unteren kugelförmigen Erweiterung: 150 ccm), daß auch aus rasch strömendem Gase alles Kondensierbare niedergeschlagen wird. Es trägt auf der Seite der Apparatur einen gut geschliffenen, sorgfältig gefetteten Hahn *R* mit schräger Bohrung, auf der anderen Seite einen gewöhnlichen Hahn *S* und einen Schliff *T*, mit dem es später an den zur Verarbeitung des Rohgases dienenden Apparat angesetzt wird.

Nachdem alle Luft aus der Apparatur und auch alles Kohlendioxyd aus der Salzsäure und dem Wasser der Waschflaschen verdrängt sind, kühlt man das Kondensationsrohr *Q* in flüssiger Luft, wobei sich auch in längerer Zeit kein Kondensat zeigen darf, und beginnt nach Einschalten des Klopfers durch Zugabe von Quecksilber mit dem Einwerfen des »Silicides« in die Säure. Der durch die letztere perlende Wasserstoff rührt die Flüssigkeit durch, hält den unter dem Fallrohre liegenden Teil der Oberfläche frei von fester Substanz und von Schaum und entzieht die entstehenden Silicium-

¹⁾ Derartige Sicherheitsventile sollen nie vergessen werden, wenn Apparaturen, bei denen eine Verstopfung im Bereiche der Möglichkeit liegt, mit Gas-Druckflaschen verbunden sind.

wasserstoffe schnell der schädlichen Einwirkung der Wärme und Feuchtigkeit. Durch häufiges Schwenken des Kolbens sorgt man dafür, daß die als fest zusammenhängende Haut auf der Säure schwimmenden Produkte der ersten, noch nicht vollständigen Zersetzung des »Silicides« immer mit genügenden Mengen Säure in Berührung kommen. Das Einwerfen des »Silicides« geschieht anfangs schnell, bis sich die Säure auf 50–60° erwärmt hat, dann so langsam, daß die Temperatur nicht weiter steigt. Die einfallende Menge läßt sich nach der Schnelligkeit beurteilen, mit welcher das Quecksilber in Rohr *F'* (Abb. 1) hineintropft. Durch Anbringung einer Teilung an der Außenwand des Rohres *A* (Abb. 1) erleichtert man sich das Schätzen der verbrauchten Silicidmenge. Das Einwerfen von 100 g »Silicid« erfordert etwa 2 Stunden. Ist genug »Silicid« eingetragen, schließt man die Klemmschrauben *C* und *L*, verstärkt den Wasserstoffstrom und treibt den noch in der Apparatur befindlichen Siliciumwasserstoff durch einstündiges Durchleiten von Wasserstoff in das U-Rohr *Q*. In dieser Zeit wird auch die feste Substanz im Kolben *A* durch die Salzsäure zu Ende zersetzt, indem sie in das weißliche, kein Gas mehr entwickelnde Produkt übergeht, welches nach Besson »Silico-oxalsäure« sein soll.

Die Siliciumwasserstoffe kondensieren sich in *Q* bis auf Spuren SiH_4 ; SiH_4 hat bei der Temperatur der flüssigen Luft eine zwar sehr kleine, aber doch wahrnehmbare Tension. Der aus *T* entweichende Wasserstoff riecht daher schwach nach SiH_4 .

Nach Beendigung der Gasdarstellung schließt man Hahn *S*, unmittelbar darauf Hahn *R*, entfernt das U-Rohr *Q*, ohne es aus der flüssigen Luft herauszunehmen, von der Apparatur und befestigt es mittels des Schliffes *T* durch Marineleim an dem Apparate, in welchem die weitere Verarbeitung des Rohgases erfolgen soll.

Den Entwicklungsapparat nimmt man auseinander, nachdem der Wasserstoff zur Vermeidung einer Explosion, welche beim Eindringen von Luft eintreten würde, durch Kohlendioxyd verdrängt ist.

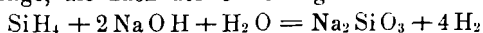
Wird die Zersetzung des »Silicides« bei Zimmertemperatur statt in der Wärme vorgenommen, so entwickelt sich noch stundenlang selbstentzündliches Gas nach.

6. Die Untersuchung des Rohgases.

Die Darstellung des Rohgases wiederholten wir, jedesmal von 80–90 g »Silicid« ausgehend, mehrfach. Die Kondensate dienten als Material für mehrere Versuchsreihen, deren letzte im nächsten Abschnitte ausführlich beschrieben werden soll. Zunächst folge ein allgemeiner Überblick über die Ergebnisse. Die Angaben über

die einzelnen Siliciumwasserstoffe werden in Abschnitt 8 zusammengestellt.

Aus dem in flüssiger Luft kondensierten Siliciumwasserstoffgemische läßt sich SiH_4 entfernen, indem man das Gemisch im Vakuum auf -125° bis -120° erwärmt und das bei dieser Temperatur schon sehr flüchtige Monosilan (Sdp.: -112°) in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage auffängt. In wenigen Minuten ist so fast alles vorhandene SiH_4 in großer Reinheit zu gewinnen. Man prüft die Reinheit durch die Messung der Tension bei einer bekannten Temperatur oder durch die Ermittlung der von einem bestimmten Volumen des Gases mit starker Natronlauge entwickelten Wasserstoffmenge, die nach der Gleichung:



genau das Vierfache des ursprünglichen Volumens betragen muß.

Der nächstflüchtige Bestandteil des Gemisches ist Disilan, Si_2H_6 (Sdp.: -15°). Mit Natronlauge entwickelt dieses Gas das siebenfache Volumen Wasserstoff:



Man isoliert Si_2H_6 , indem man das Gemisch auf ca. -100° hält (Vorlage wieder in flüssiger Luft). In zwei Stunden geht die Hauptmenge der Verbindung über. Die ersten Anteile enthalten noch etwas SiH_4 , die letzten schon ein wenig Si_3H_8 . Eine vorteilhafte Scheidung von SiH_4 und Si_2H_6 erzielt man, wenn man das Gemisch nach dem Abdestillieren des SiH_4 zunächst etwa eine Stunde auf -120° bis -110° bringt. In der Vorlage kondensiert sich hierbei eine verhältnismäßig kleine, aus SiH_4 und Si_2H_6 bestehende Zwischenfraktion. Weiterhin destilliert dann praktisch reines Si_2H_6 ab.

Entstände bei der Zersetzung des »Silicides« mit Säure auch Si_2H_4 , wie Lebeau annahm, so würde dieses wohl entsprechend der Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffverbindungen (Siedepunkt des CH_4 : -160° , des C_2H_4 : -104° , des C_2H_6 : -89°) zwischen SiH_4 und Si_2H_6 überdestillieren. Daß in Wirklichkeit kein Siliciumwasserstoff vorlag, der an Flüchtigkeit zwischen SiH_4 und Si_2H_6 stand, zeigen die folgenden Versuchszahlen:

Aus dem Gesamtkondensate wurde SiH_4 bei -120° in Fraktionen abdestilliert. Fraktion a bestand aus 174 ccm (Gasvolumen) reinem SiH_4 ; es hatte bei -116° 60 cm Tension, wie sie reinem SiH_4 zukommt, und gab bei der Zersetzung mit 33-prozentiger Natronlauge eine Volumenvermehrung von 1:3.95 (für SiH_4 berechnet: 1:4.0). Die nächsten Fraktionen lieferten die nachstehenden Werte:

Fraktion	b	c	d
Volumen als Gas	152 ccm	127 ccm	64 ccm
Tension bei -116°	60 cm	60 cm	51 cm
Volumenvermehrung mit Natronlauge	1:3.9	1:4.0	1:4.1

Die Fraktionen b und c waren wie Fraktion a reines SiH_4 ; Fraktion d enthielt schon eine kleine Beimengung eines weniger flüchtigen Siliciumwasserstoffes. — Der Rest wurde nun weiter fraktioniert destilliert. Bei -116° erhielten wir in 20 Minuten (Vorlage wie immer in flüssiger Luft) ein Kondensat (Fraktion e), welches die -116° -Tension 4 cm hatte, in Gasform das Volumen 13.6 ccm besaß und mit Natronlauge die Volumenvermehrung 1:6.4 ergab. Nach weiterem 40 Minuten langem Destillieren bei -116° bekamen wir Fraktion f: Tension bei -116° : 1 cm (Si_2H_6 hat bei -116° eine Tension von 1.5 mm); Volumen als Gas: 24.4 ccm; Volumenvermehrung mit Natronlauge: 1:6.94. Weiterhin destillierten dann bei -100° in 45 Minuten 132 ccm praktisch reines Si_2H_6 über.

Diese Ergebnisse bewiesen, daß sich zwischen SiH_4 und Si_2H_6 kein anderer Siliciumwasserstoff einschob. Fraktion f bestand aus fast reinem Si_2H_6 ; die sehr kleine Fraktion e auch schon größtenteils aus Si_2H_6 , wie die Volumenvermehrung mit Natronlauge (1:6.4; für Si_2H_6 berechnet: 1:7.0) beweist. Si_2H_4 würde mit Natronlauge eine Volumenvermehrung von 1:6.0 geben ($\text{Si}_2\text{H}_4 + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2$).

Falls das Rohgas von der bei der Darstellung benutzten Salzsäure her noch Chlorwasserstoff enthielt, mußte sich dieser (Sdp.: -83°) bei der Fraktionierung in den $\text{SiH}_4/\text{Si}_2\text{H}_6$ -Mischfraktionen am reichlichsten finden. Dasselbe galt für Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, sofern sie im Rohgase vorhanden waren. Die durch Zersetzen der betreffenden Fraktion mit Natronlauge, Zugabe von Silbernitratlösung usw. vorgenommene Prüfung ergab nur eine schwache gelbliche Trübung; die genannten Verunreinigungen konnten also in dieser Fraktion nur spurenweise zugegen sein. Alle anderen Fraktionen waren ganz frei von ihnen.

Nach dem Abdestillieren von SiH_4 und Si_2H_6 blieb ein Gemisch der bei Zimmertemperatur flüssigen Siliciumwasserstoffe zurück. Durch sorgfältiges Fraktionieren unter dauernder Kontrolle durch Messen der 0° -Tension ließ sich feststellen, daß es im wesentlichen vier Bestandteile enthielt, die folgende Tensionen hatten: a) bei 0° 95 mm, b) bei 0° 7.5 mm, c) bei 0° ca. 1.5 mm, d) bei 0° keine meßbare Tension, bei Zimmertemperatur ca. 1 mm. Die Mengen dieser Substanzen nahmen von a) nach d) hin allmählich ab. Es gelang, a) und b) rein zu isolieren, zu analysieren und zu untersuchen. a) war Trisilan, Si_3H_8 , b) Tetrasilan, Si_4H_{10} ; c) und d) bestanden wahrscheinlich aus Pentasilan, Si_5H_{12} , und Hexasilan, Si_6H_{14} .

Alle diese Siliciumwasserstoffe ähneln sich in ihrem chemischen Verhalten. An der Luft fangen sie Feuer; nur SiH_4 entzündet sich manchmal nicht. Durch Wasser werden sie langsam, und zwar alle mit annähernd gleicher Geschwindigkeit, unter Wasserstoffentwicklung

zersetzt. Laugen greifen sie viel schneller an, indem soviel Wasserstoff entsteht, wie dem Übergange des Siliciums in Kieselsäure entspricht. In der Hitze zerfallen sie, SiH_4 am schwersten, in Silicium und Wasserstoff.

Die Si_3H_8 -Fraktion wurde durch mehrstündiges Destillieren bei -60° , die Si_4H_{10} -Fraktion bei -30° aus dem Gemische der flüssigen Siliciumwasserstoffe abgeschieden. Die zunächst noch nicht einheitlichen Destillate fraktionierten wir erneut bis zur Erzielung der konstanten 0° -Tensionen 95 mm, bzw. 7.5 mm. Die Einzelheiten werden im nächsten Abschnitte beschrieben.

7. Ausführliche Beschreibung einer Versuchsreihe und der experimentellen Methoden.

Die genaue Wiedergabe einer Versuchsreihe läßt sich nicht vermeiden, weil nur dadurch die Wiederholung der Versuche ermöglicht werden kann. Sie soll zugleich durch Einstreuung allgemeiner Hinweise die neuen von uns bei dieser Gelegenheit ausgearbeiteten Methoden beschreiben.

Auf Grund eines für jede Versuchsreihe festgelegten Arbeitsplanes wurden zunächst die erforderlichen Apparaturen fix und fertig zusammengestellt.

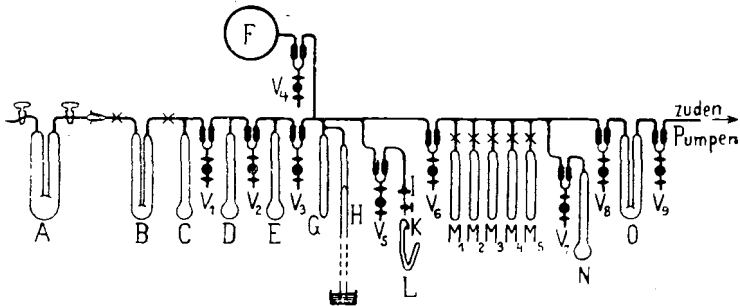
Der Arbeitsplan für diese Versuchsreihe war:

1. Darstellung von reinem SiH_4 ; Bestimmung des Schmelzpunktes, der Flüssigkeitsdichte, der Tension.
2. Darstellung von reinem Si_2H_6 ; Bestimmung der Flüssigkeits- und der Gasdichte.
3. Darstellung von reinem Si_3H_8 ; Prüfung der Beständigkeit bei Zimmertemperatur; Bestimmung der Flüssigkeitsdichte und der Tension, Untersuchung des Verhaltens gegen Wasser und einige Reagenzien.
4. Isolierung des Siliciumwasserstoffes von der 0° -Tension 7.5 mm (hierbei als Si_4H_{10} erkannt); Bestimmung des Schmelzpunktes, der Dampf- und Flüssigkeitsdichte, der Tension; Analyse.
5. Analyse der höhersiedenden Fraktionen.

84 g »Magnesiumsilicid« wurden, wie in Abschnitt 5 beschrieben, mit 3 l 10-prozentiger Salzsäure zersetzt. Durch Kühlen des Rohgases mit flüssiger Luft schieden wir alle Siliciumwasserstoffe in dem geräumigen U-Rohre *Q* (Abbildung 2) ab. Schliff *T* des U-Rohres wurde nun mit Marineleim an die für diese Versuchsreihe zusammengestellte Apparatur gasdicht angesetzt. Das U-Rohr blieb dabei in flüssiger Luft.

Die Apparatur, deren Anordnung aus Abbildung 3 zu erkennen ist, bestand aus dem erwähnten U-Rohre (hier *A* bezeichnet), einem kleineren U-Rohre *B*

(10 mm weit, 20 cm lang, unten kugelig erweitert), drei Kugelrohren *C*, *D*, *E* (10 mm weit, Durchmesser der Kugeln: 25 mm), der starkwandigen etwa 600 ccm fassenden Kugel *F*, dem 6 mm weiten, im unteren Drittel mit einer Millimeter-Teilung versehenen Rohre *G* mit dem anschließenden 7 mm weiten,



. Abb. 3.

im oberen Teile¹⁾ eine Marke tragenden Quecksilbermanometer *H*, dem mittels des Schließes *J* angesetzten, mit dem Hahne *K* versehenen Wägerohre *L*, den 8 mm weiten Röhrchen *M*₁ bis *M*₅, dem Kugelrohre *N* (Maße wie bei *C*) und dem U-Rohre *O* (Maße wie bei *B*). *V*₁ bis *V*₉ waren fettlose, die gewöhnlichen Hähne ersetzende Quecksilber-Schwimmerventile²⁾. Sie standen durch T-Stücke in Verbindung mit einer zu einer Wasserstrahl-Luftpumpe führenden (in der Abbildung nicht gezeichneten) Leitung, in welcher Vakuum oder Atmosphärendruck hergestellt werden konnte. Die Schwimmerventile haben sich ausgezeichnet bewährt. Ohne sie hätten sich die empfindlichen Untersuchungen gar nicht durchführen lassen. Das Fett gewöhnlicher Hähne absorbiert die Siliciumwasserstoffe, gibt sie im Vakuum langsam wieder ab und zersetzt sie auch allmählich, indem es sich selbst bräunt, unter Bildung von Wasserstoff, so daß genaue Tensionsmessungen unmöglich werden. Übrigens lassen sich die Schwimmerventile bei kleinen Druckunterschieden auf beiden Seiten auch häufig als Manometer zum Schätzen von Tensionen benutzen. — Rechts von *V*₉ schlossen sich eine automatische Gaedé'sche Quecksilberluftpumpe und eine Töpler-Pumpe³⁾ an. Erstere diente zum schnellen Evakuieren der geräumigen Apparatur, letztere zum Auffangen abgepumpter Gase. Das die einzelnen Apparateile verbindende Rohr hatte 4 mm Weite. Zwischen *A-B*, *B-C* und oberhalb der Röhrchen *M*₁ bis *M*₅ waren (in der Abbildung durch Kreuze bezeichnete) Verengungen vorgesehen, welche das spätere Abschmelzen erleichterten.

Wägerohr *L* ist in Abbildung 4 noch einmal größer gezeichnet. Sein besonders gut geschliffener Hahn war sorgfältig gefettet (Lanolin-Wachs, 5 : 1);

¹⁾ Etwa 10 cm unterhalb der Stellung des Quecksilbers im Vakuum.

²⁾ Stock und Prieß, B. 47, 3112 [1914].

³⁾ Konstruktion nach Stock, B. 38, 2183 [1905].

in dem Säckchen unterhalb des Hahnes befand sich ein Tropfen Quecksilber. Das Röhrchen war luftleer gewogen worden (Gewicht: etwa 15 g). Hinter dem Manometer *H* war ein Millimetermaßstab befestigt¹⁾. Alle Teile der Apparatur wurden mit Chromsäure gereinigt, dann — mit Ausnahme von *A* und *L* — mit einander verblasen, evakuiert und durch Erhitzen und mehrtägiges Stehen in Verbindung mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet.

Kugel *F* diente später zur Dampfdichtebestimmung. Das Volumen von *F* und den anstoßenden Apparateilen zwischen den Ventilen V_3 , V_5 , V_6 und der Marke am Manometer *H* bestimmten wir zuvor durch Ausmessen mit Kohlendioxyd²⁾. Hierzu evakuierten wir den gesamten Apparat, ließen von der Pumpe aus trocknes Kohlendioxyd einströmen, kondensierten dieses im U-Rohre *O* mit flüssiger Luft und pumpten das hierbei nicht kondensierte Gas (Luft usw.) ab. Das kondensierte, nunmehr reine Kohlendioxyd ließen wir vergasen (V_2 geschlossen) pumpten es wieder so weit ab, daß das Quecksilber im Manometer *H* an der Marke stand, schlossen V_5 und V_6 , entfernten das Kohlendioxyd aus den Apparaturteilen rechts von V_6 mit der Pumpe, kondensierten das zwischen V_3 , V_5 und V_6 befindliche Kohlendioxyd durch Kühlen von *G* in flüssiger Luft, öffneten Ventil V_6 , ließen das Kohlendioxyd wieder vergasen, pumpten es in ein Meßrohr hinein ab und bestimmten das Volumen. Aus letzterem wurde unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur, unter denen das Kohlendioxyd im Apparate gestanden hatte, das gesuchte Volumen der Kugel *F* usw. berechnet (Mittel mehrerer, gut übereinstimmender Versuche: 631 ccm). In entsprechender Weise ermittelten wir das Volumen der Apparatur zwischen den Ventilen V_3 , V_4 , V_5 , V_6 und der Manometermarke (27.4 ccm). 1 cm des Manometerrohres *H* hatte ein Volumen von 0.42 ccm. Diese Volumengrößen brauchten wir später bei der Bestimmung der Gas- und Flüssigkeitsdichten.

Nachdem das Kondensationsrohr *A* mit dem übrigen Apparate verbunden war, evakuierten wir diesen wieder vollständig, schlossen die Ventile V_4 , V_5 und V_7 , öffneten den Hahn zwischen *A* und *B* und pumpten den noch in *A* vorhandenen Wasserstoff ab. Dann wurde der gesamte Inhalt von *A* durch allmähliches Erwärmen bis auf Zimmertemperatur nach *B* destilliert. Wir kühlten dabei die Vorlage *B*, wie alle Gefäße, in denen Kondensate aufgefangen wurden, in flüssiger Luft. Nachdem alles übergegangen war³⁾

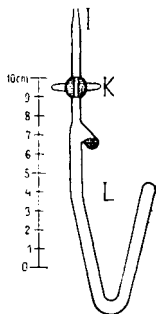


Abb. 4.

¹⁾ Die Druckablesungen an *H* werden durch Anbringung eines ebenfalls 7 mm weiten, in dasselbe Quecksilbergefaß tauchenden Barometers erleichtert.

²⁾ Die Volumenbestimmung mußte in dieser Weise mit einem kondensierbaren Gase erfolgen, weil die Schwimmerventile bei großem einseitigen Überdrucke nicht zu öffnen sind.

³⁾ Die Kondensate sind, zumal bei höherer Außentemperatur, durch Spuren mitkondensierten Quecksilbers oft dunkel gefärbt. Sobald sie sich erwärmen, entfärben und klären sie sich, indem sich das anfangs wohl kolloide Quecksilber zu Tröpfchen vereinigt.

schmolzen wir das Rohr zwischen *A* und *B* an der Verengung ab und begannen mit der Zerlegung des Siliciumwasserstoff-Gemisches.

Darstellung von reinem SiH_4 . *B* bei -125° ; *D* in flüssiger Luft; nach 10 Minuten Unterbrechen der Destillation durch Schließen des Ventiles V_1 und Kühlen von *B* in flüssiger Luft.

Herstellung der Kältebäder: Alkohol wurde in einem 7 oder 10 cm weiten versilberten Vakuumbecher durch Eintropfen flüssiger Luft unter Rühren auf die gewünschte Temperatur gebracht und auf dieser durch gelegentliches Eingießen von Luft in ein in die Flüssigkeit tauchendes leeres Reagensglas erhalten. Ein Bad von -120° bis -125° bekamen wir, indem wir den Alkohol abkühlten, bis er leimartig zähe wurde. Solange er dickflüssig war, stieg die Temperatur sehr langsam an. Für Temperaturen unterhalb -125° bis gegen -170° verwendeten wir Pentan (»Pentan für Thermometer« von Kahlbaum: die Dämpfe erzeugen bei längerem Einatmen Kopfschmerzen), das wir durch Eintropfen flüssiger Luft in ein im Pentan stehendes Reagensglas kühlten. Im Temperaturbereiche der flüssigen Luft benutzten wir die letztere, indem wir sie erforderlichenfalls durch Einleiten von Wasserstoff oder Sauerstoff abkühlten oder erwärmten. Alle Kältebäder wurden kräftig gerührt, sobald es, wie bei den Tensionsmessungen, auf Temperaturkonstanz ankam.

Das Kondensat in *D* mußte nach unseren früheren Feststellungen aus praktisch reinem SiH_4 bestehen. Wir pumpten einen Vorlauf ab, indem wir *D* durch Senken des Luftbades ein wenig erwärmten: 118.6 ccm (Fraktion 1)¹⁾. Die nächste, sicher ganz reine Fraktion diente zur Ermittlung der physikalischen Konstanten.

Schmelzpunkt des SiH_4 . Nach Vorversuchen schmolz SiH_4 etwa bei der Temperatur der flüssigen Luft. *G* auf -195° (durchsichtiges vierwandiges Vakuumgefäß; flüssige Luft, Wasserstoff eingeleitet) abgekühlt, *D* etwas erwärmt; ein Teil des SiH_4 kondensierte sich in *G* an der Oberfläche des Kältebades in Ringform. Rest in *D* wieder mit flüssiger Luft gekühlt. V_2 und V_3 geschlossen. Badtemperatur bei *G* durch Einleiten von Sauerstoff allmählich gesteigert. Schmelzpunkt: scharf -185° . Eine hinter dem Bade angebrachte Glühlampe ließ das Schmelzen des SiH_4 -Ringes deutlich erkennen.

Dichte des flüssigen SiH_4 . Das SiH_4 nahm in *G* bei -185° (die Tension beträgt bei -185° kleine Bruchteile eines mm und war hier zu vernachlässigen) ein Volumen von 0.377 ccm ein²⁾. Später gemessenes Volumen dieses SiH_4 als Gas: 177.5 ccm = 0.2550 g. $D - 185^\circ = 0.68$.

¹⁾ Die aus der Apparatur — hier als Gas, bei späteren Fraktionen in flüssiger Form — entfernten Substanzmengen werden wir als Fr. 1, Fr. 2 usw. kennzeichnen, um die schließliche Übersicht zu erleichtern.

²⁾ Hier und später bei den anderen Dichtebestimmungen wurde zunächst die Höhe der Flüssigkeitssäule an der Millimeterteilung des Rohres *G* abgelesen. Die Volumina bestimmten wir nach Abschluß dieser Versuchsreihe

Tension des SiH_4 . G im kräftig gerührten Pentanbade langsam von -160° bis -112° (Siedepunkt) erwärmt; Tensionen am Manometer H abgelesen (geeichtes Thermometer; Faden ganz in der Badflüssigkeit; ein zweites Thermometer diente zur Kontrolle)¹⁾. Die Tensionsmessung wurde wiederholt. Ergebnis: vgl. Abschnitt 8a.

Γ_6 geöffnet. G erwärmt. SiH_4 abgepumpt; Volumen: 177.5 ccm (Fr. 2).

Rest des SiH_4 in D vergast und abgepumpt: 630.5 ccm (Fr. 3).

Abtrennung der Mischfraktion $\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6$. Der durch die Entfernung des SiH_4 verkleinerte Inhalt von B nach C destilliert (B allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt). Rohr zwischen B und C abgeschmolzen. C auf -120° bis -113° ; D in flüssiger Luft; Γ_3 geschlossen. 90 Minuten destilliert. Hier, wie in allen ähnlichen Fällen, wurde der Rückstand (in C) nach Beendigung des Destillierens sofort wieder in flüssige Luft gebracht. Die kugelige Erweiterung der Gefäße C , D usw. vergrößerte die Flüssigkeitsoberflächen und erhöhte den Erfolg der Fraktionierung, der auch durch Bewegen der zu fraktionierenden Flüssigkeit (Klopfen gegen den oberen Teil der Kugelrohre) gesteigert wurde. Kondensat in D vergast und abgepumpt: 61.2 ccm Gas (Fr. 4). 7.6 ccm des Gases gaben mit 33-prozentiger Natronlauge nach eintägigem Stehen 43.4 ccm Wasserstoff, d. h. eine Volumenvermehrung von 1:5.7. Da nach unseren früheren Versuchen diese Fraktion nur SiH_4 und Si_2H_6 enthalten konnte und ersteres eine Volumenvermehrung von 1:4, letzteres eine solche von 1:7 gibt, bestand unser Gas aus 43 % = 26.3 ccm SiH_4 und 57 % = 34.9 ccm Si_2H_6 .

Darstellung von reinem Si_2H_6 . C bei -105° bis -97° ; D in flüssiger Luft; 90 Minuten destilliert. Das Kondensat in D mußte früheren Erfahrungen zufolge reines Si_2H_6 sein. Es wurde nach G destilliert²⁾, wobei wir, um für die Konstantenbestimmung sicher reines Material zu haben, den flüchtigsten Anteil durch Abpumpen

durch Auswägen von G mit Quecksilber unter Berücksichtigung der Meniscuskorrekturen (vgl. Stock, B. 41, 3842 [1908]) und des Volumenunterschiedes bei Zimmertemperatur und bei -180° (mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient des Glases: $7.10 \cdot 10^{-6}$).

¹⁾ Gelegentlich treten in den Kugeln der Kältethermometer bei Temperaturen zwischen -130° und -110° ohne erkennbare Ursache kleine Gasblasen auf, welche die genaue Messung vorübergehend unmöglich machen. Auf diese Fehlerquelle ist immer zu achten.

²⁾ Die Ventilstellungen ergeben sich von selbst. Sie sollen im allgemeinen nicht mehr erwähnt werden.

entfernten: 20.5 ccm (Fr. 5). Der Rest in *G* hatte bei -25.5° die Tension 48 cm genau entsprechend derjenigen des reinen Si_2H_6 bei dieser Temperatur. Er diente uns zur Bestimmung der

Dichte des flüssigen Si_2H_6 . V_3, V_6 geschlossen. Volumen des flüssigen Si_2H_6 bei -25° in *G*: 0.915 ccm. Da Si_2H_6 bei -25° bereits eine beträchtliche Tension hat, war der Raum zwischen den Ventilen V_3, V_4, V_5, V_6 und dem Quecksilber im Manometer *H* von Si_2H_6 -Dampf erfüllt. Das Dampfvolumen (früher bestimmtes Volumen bis zur Marke am Manometer + Volumen des Manometerrohres zwischen Marke und Quecksilbermeniscus, abzüglich Volumen des flüssigen Si_2H_6) betrug 43.3 ccm; der Druck, unter dem der Dampf stand, 509 mm, die Temperatur $21^{\circ 1)}$. Das auf 760 mm und 0° reduzierte Dampfvolumen ist 26.9 ccm entsprechend 0.0751 g Si_2H_6 . Das Gesamtvolumen des bei dieser Bestimmung verwendeten Si_2H_6 wurde nach dem Abpumpen des letzteren in Gasform (*G* zunächst in flüssiger Luft; V_6 geöffnet; *G* auf Zimmertemperatur erwärmt) zu 246.9 ccm (Fr. 6) entsprechend 0.7026 g ermittelt. Das Gewicht der 0.915 ccm flüssiges Si_2H_6 war also $0.7026 \text{ g} - 0.0751 \text{ g} = 0.6275 \text{ g}$; $D_{-25^{\circ}} = 0.686$.

Das reine abgepumpte²⁾ Si_2H_6 verwendeten wir noch zu einer Gasdichtebestimmung.

Der hierbei benutzte Apparat (Abbildung 5) bestand aus dem Rohre *A* von 120 ccm Inhalt, welches oben einen Hahn mit T-Bohrung, *B*, trug und

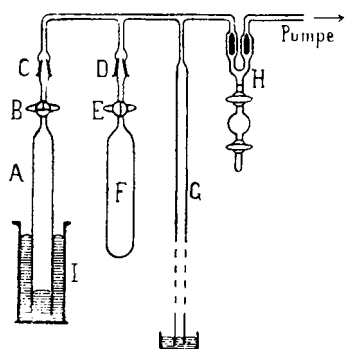


Abb. 5.

Dieser wurde einschließlich des zuvor luftleer gewogenen Wägegefäßes *F* evakuiert. Nach Schließen des Ventiles *H* kühlten wir *F* in flüssiger Luft und öffneten vorsichtig Hahn *B*, so daß das Quecksilber in *A* langsam stieg und das Si_2H_6 aus *A* nach *F* destillierte. Sobald das Quecksilber Hahn *B* erreicht hatte, schlossen wir diesen, überzeugten uns am Stande

¹⁾ Daß ein kleiner Teil des Dampfes über der Flüssigkeit in *G* eine niedrigere Temperatur hatte, konnte vernachlässigt werden.

²⁾ Alle Gase wurden über Quecksilber aufgehoben und verarbeitet.

des Manometers *G*, daß alles Si_2H_6 in *F* kondensiert war, schlossen Hahn *E*¹⁾ ließen von der Pumpe aus trockne Luft in die Apparatur ein, entfernten das Wägerohr *F* und wogen es, nachdem Schliff *D* vom Fette befreit war. Danach setzten wir *F* wieder in den Schliff *D* ein, kühlten es in flüssiger Luft, so daß sich das Si_2H_6 kondensierte, evakuierten den gesamten Apparat, öffneten Hahn *E*, ließen *F* warm werden und pumpten das Si_2H_6 -Gas wieder ab. Es konnte für weitere Versuche verwendet werden. *F* wurde nach Schließen des Hahnes *E* wieder abgenommen, vom Fette gesäubert und zurückgewogen. Sein Gewicht stimmte mit dem früher gefundenen Leergewichte auf $\frac{1}{10}$ mg überein²⁾.

Gewicht des Si_2H_6 : 0.2212 g; $D = 31.83$ (Theorie: 31.66).

Aus dem Siliciumwasserstoff-Gemische in *C* ließ sich noch eine weitere Menge fast reines Si_2H_6 herausdestillieren. *C* bei -90° bis -85° ; *D* in flüssiger Luft; 45 Minuten destilliert. Volumen des Kondensates als Gas: 59.6 ccm (Fr. 7). Volumenvermehrung mit 33-prozentiger Natronlauge: 1:6.9.

Darstellung von reinem Si_3H_8 . Si_3H_8 war von uns schon bei der vorübergehenden Versuchsreihe rein isoliert, analysiert und in verschiedener Hinsicht untersucht worden. Seine 0° -Tension ist bei frischen Präparaten 95.5 mm; infolge einer langsamen Selbstzersetzung des Hydrides ändert sie sich etwas, wenn dieses einige Zeit gestanden hat.

C bei -62° bis -60° ; *D* in flüssiger Luft; nach 2 Std. destillierte nur noch sehr wenig über, und die Destillation wurde unterbrochen. -60° hatten wir früher als die günstigste Temperatur für das Abdestillieren des Si_3H_8 aus dem Gemische der flüssigen Siliciumwasserstoffe ermittelt. Die Tension des reinen Si_3H_8 bei -60° ist etwa

¹⁾ Durch die kurze Berührung mit dem Fette der Schliffe und Hähne beim Einfüllen in *F* erlitt das Si_2H_6 keine merkliche Veränderung; es trat kein Wasserstoff auf. Die beim Verweilen des Si_2H_6 in *F* während der Wägung erfolgende Zersetzung blieb so geringfügig, daß wir nach Beendigung der Messung hier und bei anderen Bestimmungen fast innerhalb der Ableserfehlergrenzen genau das ursprünglich gemessene Gasvolumen zurückbekamen. — Übrigens ließe sich durch Verwendung eines Quecksilberabschlusses (wie bei dem oben beschriebenen Wägerohre (Abbildung 4)) die Berührung des Gases mit dem Hahnfette leicht ganz vermeiden.

²⁾ Hier und in einigen anderen ähnlichen Fällen hätte man in bekannter Weise ein zweites Gefäß von demselben Gewichte und demselben Volumen als Tara verwenden können, um die durch Änderung des Luftauftriebes verursachten Wägefehler auszuschließen. Wir verzichteten hierauf, weil uns ein nach Norden gelegenes Wägezimmer mit fast genau konstanter Temperatur zur Verfügung stand. Die Unterschiede der zu verschiedenen Zeiten bestimmten Gefäß-Leergewichte gingen nicht über die Wägefehler hinaus.

2 mm. Im allgemeinen eignet sich für das Herausdestillieren eines Stoffes aus weniger flüchtigen Begleitern eine Temperatur, bei welcher die Tension des reinen Stoffes 2—3 mm beträgt. Die weitere Fraktionierung des nun einheitlicheren Destillates und die Destillation der reinen Substanz werden zweckmäßig bei niedrigerer, etwa 1 mm Tension entsprechender Temperatur vorgenommen. Daß die Destillation bei einer bestimmten Temperatur beendet ist, läßt sich leicht erkennen, wenn man das Bad von flüssiger Luft, in dem die Vorlage steht, höher schiebt und beobachtet, ob sich an der neu gekühlten Stelle der Vorlage noch etwas niederschlägt.

Während dieser und der weiteren Operationen war die Apparatur durch Ventil V_9 gegen die Pumpe abgesperrt. Gelegentlich überzeugten wir uns nach Öffnen von V_9 , daß das Vakuum in der Apparatur andauernd gut blieb.

Das — größtenteils aus Si_3H_8 bestehende — Kondensat in D wurde jetzt einer raschen orientierenden Fraktionierung unterworfen, welche über seine Einheitlichkeit Auskunft geben sollte. Wir destillierten es von D nach E , schlossen V_3 und V_6 , hielten E auf -60° , kühlten G in flüssiger Luft, öffneten V_3 , ließen eine bestimmte Zahl von Minuten Substanz aus E nach G destillieren, schlossen V_3 wieder und untersuchten das Kondensat in G , indem wir es bis zum Schmelzen erwärmten, die Höhe der Flüssigkeitssäule an der Teilung von G ablasen, um einen ungefähren Anhalt für die Größe der einzelnen Fraktionen zu bekommen, und danach die 0° -Tension bestimmten. Dann wurde G wieder mit flüssiger Luft gekühlt, V_6 geöffnet, der Inhalt von G ins U -Rohr O destilliert, V_6 wieder geschlossen, eine neue Fraktion von E nach G gebracht, in der gleichen Weise untersucht u. s. f. Alle Fraktionen sammelten wir wieder in O .-Ergebnis:

	destill. Menge		0°-Tension mm		destill. Menge		0°-Tension mm
	Min.	ccm			Min.	ccm	
a)	1	0.06	130	e)	2	0.09	95.5
b)	2	0.09	117	f)	3	0.14	95.5
c)	2	0.09	104	g)	3	0.14	95.0
d)	2	0.09	97	h)	3	0.06	92

Die Zahlen zeigen, daß hier, wie erwartet, überwiegend Si_3H_8 (0° -Tension: 95.5 mm) vorlag, daß die ersten Fraktionen noch etwas Si_2H_6 (0° -Tension des reinen Si_2H_6 : rd. 2 Atmosphären), die letzten eine sehr kleine Menge einer weniger flüchtigen Substanz enthielten.

Auf Grund dieser Feststellungen nahmen wir die endgültige Fraktionierung und die Reindarstellung des Si_3H_8 vor. Das Kon-

densat in *O* wurde nach *E* zurückdestilliert¹⁾. Wir wählten bei der neuen Fraktionierung die Badtemperatur anfangs niedriger als bei der Vorfraktionierung, um die Destillation zu verlangsamen und dadurch eine vorteilhaftere Trennung zu erzielen.

E bei -70° bis -68° ; *G* in flüssiger Luft; 15 Minuten destilliert. Das Kondensat in *G* (0.22 ccm) hatte die 0° -Tension 146 mm. Es wurde durch allmähliches Erwärmen zur Hälfte in das Röhrchen *M*₁ destilliert. Die in *G* zurückbleibende Hälfte hatte die 0° -Tension 97 mm, bestand also schon aus fast reinem Si_3H_8 . Wir vereinigten sie wieder mit dem Reste in *E*, der nun weiter fraktioniert wurde. *E* bei -64° ; *G* in flüssiger Luft; 2 Minuten destilliert. Kondensat (0.06 ccm) war noch etwas Si_2H_6 -haltig (97 mm 0° -Tension). Es wurde ebenfalls nach *M*₁ destilliert. *M*₁ schmolzen wir später, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die nächste Fraktion reines Si_3H_8 war, ab. Sein Inhalt (Fr. 8) wog²⁾ 0.1644 g. Durch weiteres Fraktionieren dieses Anteiles hätte die Ausbeute an reinem Si_3H_8 erhöht werden können. Es kam uns hier aber darauf nicht an. — *E* bei -63° ; *G* in flüssiger Luft; 2 Minuten destilliert. Diese Fraktion (0.06 ccm; 95.5 mm 0° -Tension) war schon reines Si_3H_8 . Wir brachten sie nach *O* und vereinigten sie mit der folgenden Fraktion, die ebenfalls aus reinem Si_3H_8 bestand. — Inhalt von *E* bis auf einen Tropfen, der nach *C* zurückdestilliert wurde, nach *G* destilliert: 0.40 ccm; 95.5 mm 0° -Tension. Durch langsames Erwärmen unter Schütteln des Rohres *G* größtenteils nach *O* destilliert. In *G* blieb ein Rest (0.09 ccm), dessen etwas zu niedrige 0° -Tension (93.5 mm) zeigte, daß er schon nicht mehr ganz reines Si_3H_8 war. Er wurde nach *C* zurückgebracht.

In *O* befand sich nun das Si_3H_8 , welches wir zur Prüfung seiner Beständigkeit bei Zimmertemperatur aufheben wollten. Um sicher zu gehen, daß es vollständig rein war, unterzogen wir es noch einmal einer Fraktionierung. Si_3H_8 aus *O* nach *E*. *E* bei -60° ; Fraktionierung wie früher; Fraktionen in *O* wieder vereinigt.

	destill. Menge				destill. Menge		
	Min.	ccm	mm		Min.	ccm	mm
a)	2	0.09	95.5	d)	2	0.09	95.5
b)	2	0.09	95.5	e)	2	0.09	95.3
c)	2	0.09	95.5	f)	2	ein Tröpfchen (Rest)	nicht bestimmbar wegen der zu kleinen Menge

¹⁾ Der Rest der Siliciumwasserstoffe in *C* wurde inzwischen, wie alle Anteile, mit denen wir nicht gerade arbeiteten, dauernd in flüssiger Luft gehalten.

²⁾ Wir öffneten das Röhrchen durch Abbrechen der Capillare unter Wasser. Bei der Berechnung des Gewichtes wurde der Luftauftrieb berücksichtigt.

Das Si_3H_8 war also rein und einheitlich. Es wurde (V_7 geöffnet) nach dem Zweigrohr N gebracht, in diesem (V_7 wieder geschlossen) 18 Tage bei Zimmertemperatur aufgehoben und dann untersucht. Wir kommen darauf weiter unten zurück. Das später bestimmte Gewicht dieser Fraktion war 0.2982 g (Fr. 9).

Isolierung des Siliciumwasserstoffes von der 0° -Tension 7.5 mm; Beispiel für die Isolierung und Untersuchung einer unbekannten Substanz. Bei den früheren Versuchsreihen hatten wir festgestellt, daß das Gemisch der noch übrigen höhersiedenden Siliciumwasserstoffe einen Bestandteil von etwa 8 mm 0° -Tension in größerer Menge enthielt. Dieser Bestandteil wurde jetzt als Si_4H_{10} erkannt.

Siliciumwasserstoff-Rest in C bei -30° bis -28° ; D in flüssiger Luft; 100 Minuten destilliert. Zuletzt ging nur noch sehr wenig über. Kondensat von D nach E gebracht und einer orientierenden Vorfraktionierung unterworfen.

E bei -32° bis -28° . Fraktionen in G untersucht, in O wieder vereinigt.

	destill. Min.	Menge ccm	0° -Tension mm		destill. Min.	Menge ccm	0° -Tension mm
a)	2	0.15	72	h)	2	0.06	8
b)	2	0.09	41	i)	2	0.06	7.5
c)	2	0.06	26	k)	2	0.04	7.5
d)	2	0.06	17	l)	2	0.02	7.5
e)	2	0.06	11	m)	6	0.04	7.0
f)	2	0.04	9	n)	E auf 20°	0.04	4
g)	2	0.04	8		erwärmt		

Die kleine Endfraktion n wurde nicht nach O , sondern nach C zu dem weniger flüchtigen Reste zurückdestilliert. Diese Vorfraktionierung — sie dauerte nur 2 Stunden — zeigte,

1. daß die in O gesammelte Fraktion einen Stoff von der 0° -Tension 7.5 mm (Si_4H_{10}) in zur Untersuchung hinreichender Menge enthielt,

2. daß Si_4H_{10} gemischt war mit einer erheblichen Menge des flüchtigeren Si_3H_8 (Fraktion a bestand ersichtlich größtenteils, b noch etwa zur Hälfte aus Si_3H_8),

3) daß in dieser Fraktion weniger flüchtige Stoffe als Si_4H_{10} nur in sehr kleiner Menge enthalten waren,

4. daß kein Siliciumwasserstoff zugegen war, der sich in seiner Flüchtigkeit zwischen Si_3H_8 und Si_4H_{10} schob (regelmäßiges Fallen der 0° -Tension von Fraktion zu Fraktion).

Es folgte die endgültige Fraktionierung, die wir, um sie zu verlangsamen, bei tieferer Temperatur vornahmen.

Inhalt von *O* zurück nach *E*. *E* bei -48° bis -42° ; *G* in flüssiger Luft; 50 Minuten destilliert. Das Kondensat in *G* (0.25 ccm; 66 mm 0°-Tension) bestand größtenteils aus Si_3H_8 ; es wurde in *M*₂ eingeschmolzen und entfernt (Fr. 10; Gewicht: 0.2048 g). Auch die nächste Fraktion (*E* bei -35° ; 2 Minuten destilliert; 0.02 ccm; 9 mm 0°-Tension) und die dann folgende Fraktion (*E* bei -34° ; 2 Minuten destilliert; 0.04 ccm; 8.3 mm 0°-Tension) waren noch nicht hinreichend rein und wurden in *M*₃ beseitigt (Fr. 11; Gewicht: 0.0444 g). Die nächste Fraktion aber (*E* bei -33° ; 2 Minuten destilliert; 0.04 ccm; 8 mm 0°-Tension) war schon praktisch reines Si_4H_{10} . Wir vereinigten sie in *G* mit dem übrigen Inhalte von *D*. Das Volumen des so isolierten Si_4H_{10} betrug 0.27 ccm, die 0°-Tension 7.5 mm.

Wir prüften die Reinheit dieses für die weitere Untersuchung bestimmten Präparates durch nochmaliges Fraktionieren. Substanz aus *G* nach *E*; *E* bei -30° usw.; Fraktionen in *O* vereinigt.

	destill. Menge		0°-Tension		destill. Menge		0°-Tension
	Min.	ccm	mm		Min.	ccm	mm
a)	2	0.06	7.8	d)	2	0.06	7.6
b)	2	0.06	7.6	e)	4	0.09	7.2
c)	2	0.06	7.6				

Diesen Zahlen nach war die Substanz genügend einheitlich.

Dichte des flüssigen Si_4H_{10} bei 0°; in *G* wie beim Si_2H_6 bestimmt. Volumen der Flüssigkeit: 0.267 ccm. Dampfvolumen: 23 ccm (21° , 9 mm) = 0.25 ccm (0°, 760 mm) entsprechend 0.0014 g Si_4H_{10} . Gewicht (später ermittelt) des gesamten Si_4H_{10} : 0.2113 g, des flüssigen also 0.2099 g. $D_0 = 0.786$.

Ähnlich wie beim SiH_4 wurden Schmelzpunkt und Tension des Si_4H_{10} zwischen -30° und $+25^{\circ}$ bestimmt. Tension bei 25° : 33.5 mm.

Dampfdichtebestimmung und Analyse des Si_4H_{10} sollten doppelt vorgenommen werden. Wir destillierten darum etwa die Hälfte unseres Si_4H_{10} -Vorrates aus *G* nach *E* zurück und verwendeten zunächst den Rest in *G*. Die geplante erste Dampfdichte-Bestimmung ließ sich nicht ausführen, weil die Temperatur des Arbeitsraumes (21°) zur vollständigen Vergasung der Substanzmenge nicht ausreichte. Für die zweite Dampfdichtebestimmung wurde die Zimmertemperatur daher auf 25° gebracht. Zur Analyse destillierten wir nach Öffnen des Ventiles *V*₅ und des Hahnes *K* das Si_4H_{10} aus *G* in das gewogene Wägerobr *L*, schlossen Hahn *K* wieder, ließen von der Pumpe aus trocknes Kohlendioxyd in die Apparatur ein, nahmen *L* am Schliffe *J* ab und bestimmten das Gewicht des darin enthaltenen Si_4H_{10} . Die Einrichtung des Rohres *L* (vergl. Abb. 4) gestattete dies, ohne daß

Si_4H_{10} mit dem Fette des Hahnes *K* in Berührung kam. Das in flüssiger Luft gekühlte Si_4H_{10} befand sich zunächst in fester Form im Knie von *L*. Nachdem *L* von der Apparatur entfernt war, drehten wir es, ehe das Si_4H_{10} schmolz, um, so daß sich Hahn *K* unten befand, und der Tropfen Quecksilber aus der sackartigen Erweiterung in den an Hahn *K* stoßenden Rohrteil floß, und dadurch das Fett des Hahnes an jeder Berührung mit flüssigem oder dampfförmigem Si_4H_{10} gebindert wurde. Durch Kühlen des geschlossenen Endes von *L* bewirkten wir, daß sich das Si_4H_{10} nach dem Schmelzen dort sammelte. Wir reinigten Schliff *J* von Fett und wogen den kleinen Apparat, nachdem er Zimmertemperatur angenommen hatte.

L wurde nun an die zur Analyse dienende Apparatur (Abb. 6) angesetzt. Zu dieser gehörten zwei U-Rohre, *B* und *F*, und ein zwischen *B* und *F* mittels der marineleim-gedichteten Schliffe *C* und *E* eingeschaltetes leichtes

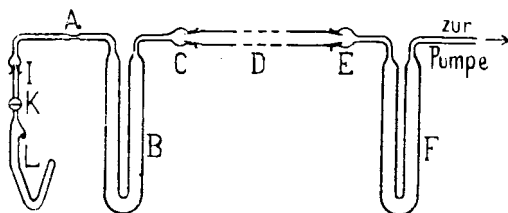


Abb. 6.

Quarzrohr *D* von 1.5 cm Durchmesser und 30 cm Länge. Bei *A* war eine Verengung angebracht. An *F* schloß sich eine zum Auffangen von Gasen eingerichtete Töpler-Pumpe an. Die Enden des Quarzrohres ragten so weit in die Schliffkappen hinein, daß ein Eindringen von Marineleim in das Rohr leicht zu vermeiden war. Das Quarzrohr war zuvor gewogen¹⁾. Es lag in seinem mittleren Teile in einem 16 cm langen, 2 mm starken Nickelrohre (die Berührung zwischen Quarz und Nickel wurde durch eine Platindraht-Spirale verhindert) und konnte durch einen Reihenbrenner gleichmäßig auf Rotglut erhitzt werden. Wasserdurchflossene Bleirohr-Spiralen kühlten die Schliffe *C* und *E*. — Bevor wir *L*, das sich noch immer in umgekehrter Lage befand, an diese Apparatur ansetzten, kühlten wir das geschlossene Ende von *L* in flüssiger Luft, so daß das Si_4H_{10} wieder erstarrte, drehten nun das Rohr in die alte Lage zurück, fetteten den Schliff *J* und befestigten ihn am Analysenapparate. Der untere Teil von *L* blieb dabei in flüssiger Luft. Jetzt evakuierten wir den ganzen Apparat, kühlten U-Rohr *B* mit flüssiger Luft, öffneten Hahn *K*, destillierten das Si_4H_{10} aus *L* nach *B*, schmolzen das Rohr an der Verengung *A* ab, schlossen Hahn *K*, nahmen das Wägerohr *L* wieder

¹⁾ Hätten wir nicht ein sehr konstant temperiertes Wägezimmer zur Verfügung gehabt, so würde sich auch hier die Anwendung eines Tara-Quarzrohres von gleicher Form und gleichem Gewichte empfohlen haben.

ab und wogen es zurück. Das jetzt gefundene Leergewicht stimmte (auch später immer bei der weiteren Benutzung von *L*) innerhalb der Wägefehler mit dem vorher ermittelten überein.

Gewicht des Si_4H_{10} : 0.0954 g (Fr. 12).

Die Analyse des Si_4H_{10} (und anderer Siliciumwasserstoffe) führten wir aus, indem wir die Substanz in *B* auf eine Temperatur erwärmten, bei welcher sie 1—2 mm Tension besaß, und die Dämpfe durch das auf Rotglut (800° — 900°) erhitze Quarzrohr *D* streichen ließen. Der Siliciumwasserstoff zerfiel hierbei in Wasserstoff und in Silicium, welches sich in *D* als glänzend schwarzbrauner, von dem unter ähnlichen Verhältnissen aus Borwasserstoffen abgeschiedenen Bor äußerlich nicht zu unterscheidender Überzug abschied. U-Rohr *F* wurde zur Kondensation etwa nicht zersetzten Siliciumwasserstoffes in flüssiger Luft gekühlt. Der entweichende Wasserstoff wurde abgepumpt und gemessen, das abgeschiedene Silicium gewogen.

Die Siliciumwasserstoffe werden durch Hitze schwieriger zersetzt als die Borwasserstoffe. Während diese schon unter Rotglut schnell und vollständig in die Elemente zerfallen, entging bei unseren Analysen ein kleiner Anteil der Zersetzung und zwar in Form von SiH_4 . Die Menge des letzteren war oft so gering, daß sich im U-Rohre *F* nichts kondensierte, obwohl die Tension des SiH_4 bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr klein (schätzungsweise von der Größenordnung $\frac{1}{100}$ mm) ist, und daß sich die Anwesenheit von SiH_4 in dem aufgefangenen Wasserstoffe nur qualitativ an der Bildung eines Hauches von braunem Silicium bei langem Funken des Gases nachweisen ließ, ohne daß dabei eine Volumenvermehrung ($\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$) zu beobachten gewesen wäre. Bei einzelnen Analysen, bei denen das Quarzrohr weniger hoch erhitzt war¹⁾, entstand etwas mehr SiH_4 , so daß beim Funken des Wasserstoffes eine kleine, doch höchstens einige Tausendstel betragende und die Analysenzahlen nur wenig ändernde Volumenzunahme eintrat. Einige Male kondensierte sich auch in *F* etwas SiH_4 , das nach Beendigung der Analyse vergast und aufgefangen wurde und bei der Berechnung des Analyseergebnisses berücksichtigt werden konnte. Bei einer Analyse (Si_2H_6) war die Menge des kondensierten SiH_4 so groß (8.5 ccm), daß wir das

¹⁾ Wir wurden auf die Schwierigkeit, welche die vollständige Zersetzung der Siliciumwasserstoffe, bzw. des aus diesen entstehenden SiH_4 macht, erst verhältnismäßig spät aufmerksam. Sie war nach der Beobachtung v. Wartenbergs (Z. El. Ch. 18, 658 [1912]), daß SiH_4 schon bei 380° vollständig wenn auch langsam zerfällt, nicht vorauszusehen. Vielleicht hätte sie sich durch stärkeres Erhitzen des Quarzrohres auf elektrischem Wege beseitigen lassen.

Gas einwandfrei als reines SiH_4 charakterisieren konnten: die 8.5 ccm gaben mit 33-prozentiger Natronlauge 33.0 ccm Wasserstoff, d. h. eine Volumenvermehrung von 1:3.9 (Theorie für SiH_4 : 1:4); in der alkalischen Lösung fanden wir durch Bestimmung als SiO_2 0.0106 g Si (ber. für reines SiH_4 : 0.0107 g Si).

Bei der Analyse des Si_4H_{10} hielten wir dieses auf etwa -20° . Der Wasserstoff wurde stetig abgepumpt. Es dauerte vier Stunden, bis alles Si_4H_{10} aus *B* verdampft war. Darauf schoben wir das glühende Nickelrohr etwas weiter nach *C* hin, um dort vielleicht abgeschiedene feste Siliciumwasserstoffe noch zu zersetzen¹⁾. Dann ließen wir das Quarzrohr erkalten, maßen den aufgefangenen Wasserstoff, brachten *F* auf Zimmertemperatur, pumpten gegebenenfalls hierbei verdampfendes SiH_4 ab und maßen auch dieses. Bei der vorliegenden Analyse hatte sich kein SiH_4 kondensiert. Dann wurde von der Pumpe aus trockne Luft in die Apparatur eingelassen, Quarzrohr *D* nach Erwärmen der Schiffe *C* und *E* herausgenommen, mit Benzol vom Marineleime befreit und gewogen. Wir benutzten es, ohne das abgeschiedene Silicium zu entfernen, für weitere Analysen. Das Silicium änderte an der Luft sein Gewicht nicht im geringsten. Es war augenscheinlich vollständig rein, ein Zeichen dafür, daß die untersuchten Siliciumwasserstoffe ganz frei von fremden Elementen, wie Phosphor und Schwefel, waren. Analysenergebnis:

Angewandt: 0.0954 g Substanz. Aufgefangen: 87.6 ccm Wasserstoff, der bei einstündigem Funken etwas Silicium abschied, dabei sein Volumen um 0.6 ccm vermehrte, der Gleichung $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$ zufolge also 0.6 ccm SiH_4 enthalten hatte. 0.6 ccm SiH_4 entsprechen 0.8 mg Si. Die Gewichtszunahme des Quarzrohres *D* war 0.0867 g (Silicium). Im ganzen gefunden:

Wasserstoff: 87.6 ccm + 0.6 ccm = 88.2 ccm = 0.00793 g (ber. für Si_4H_{10} aus dem Substanzgewichte: 0.00780 g).

Silicium: 0.0867 g + 0.0008 g = 0.0875 g (ber. 0.0876 g).

Verarbeitung der 2. Portion Si_4H_{10} . Dampfdichte-Bestimmung. Wir hatten inzwischen das Wägerohr *I*, wieder an den großen Apparat (Abbildung 3) angesetzt und diesen von neuem evakuiert. Der Rest des Si_4H_{10} wurde aus *E* nach *G* destilliert. Da es sich zeigte, daß seine Menge für die Dampfdichte-Bestimmung zu groß war, brachten wir etwa ein Drittel nach *E* zurück und arbeiteten mit den übrigen zwei Dritteln. Zur Dampfdichte-Bestimmung öffneten wir *V*₄, prüften noch einmal die Vollkommenheit des Vakuums in Kugel *F*

¹⁾ Bei der Analyse der Borwasserstoffe war diese Vorsichtsmaßregel sehr notwendig gewesen. Hier traten feste Siliciumwasserstoffe in nachweisbarer Menge nicht auf. Bor scheint eher zur Bildung sehr hochmolekularer Hydride zu neigen als Silicium.

und der übrigen Apparatur, schlossen V_3 , V_5 und V_6 und ließen G Zimmertemperatur (25°) annehmen. Das Si_4H_{10} vergaste diesmal restlos; sein Druck (19.5 mm) blieb genügend hinter der 25° -Tension (33.5 mm) zurück. Die richtige Ablesung des Druckes wurde hier und bei ähnlichen Messungen dadurch erschwert, daß die Quecksilberkuppe im Manometer unter der Einwirkung der höher siedenden Siliciumwasserstoffe ihre Gestalt infolge Änderung der Oberflächenspannung gelegentlich wechselte.

Volumen¹⁾: 626 ccm (25° , 19.5 mm) = 14.71 ccm (0° , 760 mm).

Substanzgewicht (später bestimmt): 0.0806 g.

Gewicht eines ccm: 5.478 mg (ber. für Si_4H_{10} : 5.498 mg).

Mittels flüssiger Luft kondensierten wir das Si_4H_{10} wieder vollständig in G , wobei der Druck genau auf Null zurückging, brachten es in das Wägerohr L und benutzten es zur Analyse, die wie mit der ersten Probe ausgeführt wurde. Das Gewicht dieses Si_4H_{10} war 0.0806 g (Fr. 13).

Angewandt: 0.0806 g Substanz. Aufgefangen: 72.5 ccm Wasserstoff, der beim Funken sein Volumen auf 73.0 ccm vermehrte, entsprechend 0.5 ccm SiH_4 (mit 0.6 mg Si), und 0.5 ccm SiH_4 , welches sich diesmal in der Vorlage F (Abbildung 6) kondensiert hatte. 0.5 ccm SiH_4 entsprechen 1.0 ccm Wasserstoff und 0.6 mg Si. Gewichtszunahme des Quarzrohres: 0.0729 g. Im ganzen gefunden:

Wasserstoff: 73.0 ccm + 1.0 ccm = 74.0 ccm = 0.00665 g (ber. für Si_4H_{10} : 0.00659 g).

Silicium: 0.0729 g + 0.0006 g + 0.0006 g = 0.0741 g (ber.: 0.0740 g).

Dampfdichte-Bestimmung und Analysen stimmten also gut auf die Formel Si_4H_{10} .

Den noch in E befindlichen Rest Si_4H_{10} benutzten wir zur Bestimmung des Schmelzpunktes und der Tension zwischen -30° und $+25^\circ$ (in G wie früher), destillierten ihn dann nach M_1 und entfernten ihn durch Abschmelzen von M_4 (Fr. 14; Gewicht: 0.0353 g)²⁾.

Analyse der höher siedenden Siliciumwasserstoff-Fractionen. Flüchtigere Anteil. Wir destillierten den Rest der am

¹⁾ Früher ermitteltes Volumen der Kugel und der anstoßenden Apparateile bis zur Marke am Manometer (631 ccm), abzüglich des Volumens des Stückes Manometerrohr zwischen der Marke und der Stellung der Quecksilberkuppe bei der Ablesung. Weil die Dampfdichte-Bestimmung wegen der kleinen Tension des Si_4H_{10} bei Zimmertemperatur unter so niedrigem Drucke vorgenommen werden mußte, hatten wir zur Erhöhung der Genauigkeit das Volumen durch Anbringen der 600 ccm-Kugel F vergrößert.

²⁾ Die Summe der Gewichte der drei Si_4H_{10} -Fractionen, Fr. 12, 13, 14, war das Gewicht (0.2113 g) des Si_4H_{10} , welches zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte gedient hatte.

wenigsten flüchtigen Siliciumwasserstoffe aus *C* nach *E* und dessen flüchtigere Hälfte weiter aus *E* nach *G*. Das Kondensat in *G* (rd. 0.15 ccm) hatte bei 0° die Tension 2.5 mm. Es wurde ins Wägetrohr *L* gebracht und im Analysenapparate (Abbildung 6) durch Erhitzen der Dämpfe analysiert. U-Rohr *B* mit der Substanz wurde dabei anfangs auf -12°, später auf 0° bis +6°, zuletzt auf Zimmertemperatur gehalten. Substanzgewicht: 0.1314 g (Fr. 15). Diese Fraktion enthielt, wie sich in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen aus der Beobachtung der Wasserstoffmenge ergab, welche bei der Analyse mit jedem Pumpenhube entfernt wurde, nur noch wenig Si_4H_{10} , überwiegend einen Bestandteil von der 0°-Tension 1.5–2 mm und eine geringe Menge eines Stoffes, der bei 0° sehr kleine Tension, bei 25° etwa 1 mm Tension besaß.

Angewandt: 0.1314 g Substanz. Aufgefangen: 114.9 ccm = 0.01033 g Wasserstoff¹⁾. Der Wasserstoff enthielt diesmal (die Temperatur des Quarzrohres war etwas höher gewesen als sonst) nur Spuren SiH_4 . Es hatte sich auch kein SiH_4 in der Vorlage kondensiert. — Die gefundene Wasserstoffmenge, 0.01033 g, entsprach genau der für Si_3H_{12} berechneten, 0.01035 g (dagegen berechnet für Si_4H_{10} : 0.01076 g, für Si_6H_{14} : 0.01008 g Wasserstoff).

Offenbar war der Hauptbestandteil von der 0°-Tension 1.5 bis 2 mm Si_3H_{12} .

Weniger flüchtiger Rest. Der Substanzrest in *E* wurde vollständig nach *G*, später nach *L* destilliert und wie die vorhergehende Fraktion analysiert; rd. 0.12 ccm, Tension bei 0°: 0.6 mm, bei 23°: rd. 3 mm. Substanzgewicht: 0.1131 g (Fr. 16). Substanz bei der Analyse anfangs auf 0°, später bei Zimmertemperatur. Die Beobachtungen beim Abpumpen des Wasserstoffes ließen scharf erkennen, daß die Fraktion noch viel Hydrid von der 0°-Tension 1.5 mm (Si_3H_{12}), daneben ein Hydrid von der 23°-Tension 1 mm, dagegen keine noch weniger flüchtigen Verbindungen enthielt.

Angewandt: 0.1131 g Substanz. Aufgefangen: 97.2 ccm Wasserstoff, der beim Funken sein Volumen auf 98.1 ccm vermehrte, entsprechend 0.9 ccm SiH_4 ²⁾ (mit 1.1 mg Si). In der Vorlage fand sich kein SiH_4 vor. Gewichtszunahme des Quarzrohres: 0.1028 g. Der Wasserstoff erwies sich hier und bei den anderen Analysen vom SiH_4 -Gehalte abgesehen als rein; er gab beim Verpuffen mit Sauerstoff die berechnete Volumenabnahme. Im ganzen gefunden:

¹⁾ Leider mißglückte die Siliciumbestimmung, weil beim Wiedereinlassen der Luft in die Apparatur einige mg Siliciumstaub aus dem Quarzrohre herausflogen.

²⁾ Der SiH_4 -Gehalt des Wasserstoffes war hier größer als sonst, weil die Temperatur des Quarzrohres wegen sehr kleinen Leuchtgasdruckes niedriger blieb als gewöhnlich. Die kleine Tension der Substanz bewirkte, daß die Analyse besonders lang dauerte und daß bei dem lang fortgesetzten Pumpen das anfangs kondensierte SiH_4 sich dem Wasserstoffe beimischte.

Wasserstoff: $98.1 \text{ ccm} = 0.00882 \text{ g}$ (ber. für Si_5H_{12} : 0.00891 g , für Si_6H_{14} : 0.00868 g).

Silicium: $0.1028 \text{ g} + 0.0011 \text{ g} = 0.1039 \text{ g}$ (ber. für Si_5H_{12} : 0.1042 g , für Si_6H_{14} : 0.1044 g).

Das Ergebnis der Analyse spricht dafür, daß diese Fraktion ein Gemisch von Si_5H_{12} und Si_6H_{14} , mit höherem Gehalte an ersterem, war; jedenfalls bestand auch sie aus »gesättigten« Siliciumwasserstoffen. Wahrscheinlich ist der Siliciumwasserstoff mit der 0° -Tension 1.5 mm Si_5H_{12} , derjenige mit der Tension 1 mm bei Zimmertemperatur Si_6H_{14} .

Es blieb noch die weitere Untersuchung des bei Zimmertemperatur aufbewahrten Si_3H_8 zu erledigen. Das Präparat hatte 18 Tage in dem Seitenrohr *N* (Abbildung 3) der großen Apparatur gestanden. Wir beobachteten dabei eine allmählich aufhörende geringfügige Wasserstoffentwicklung (in 2 Tagen 0.4 ccm , in weiteren 2 Tagen 0.1 ccm , in den letzten 14 Tagen weniger als 0.1 ccm), die wohl auf Reaktion des Si_3H_8 mit Spuren chemisch gebundenen Wassers in der Glasoberfläche zurückzuführen war. Auf letzterer blieben nach dem Abdestillieren des Si_3H_8 winzige weiße Flöckchen zurück. Durch Selbstzersetzung des Si_3H_8 war die Wasserstoffentwicklung kaum veranlaßt, da sie nicht anhielt.

Um zu sehen, ob sich das Si_3H_8 im übrigen beim Stehen verändert hatte, fraktionierten wir es genau wie früher (s. o.). Damals hatte die Fraktionierung die völlige Einheitlichkeit des Präparates ergeben: die 0° -Tensionen betrugen bei den fünf ersten Fraktionen 95.5 mm , bei der sechsten 95.3 mm . Jetzt war das Bild ein anderes. — Substanz aus *N* nach *E*. *E* bei -60° ; Tensionsmessung in *G*; Fraktionen in *O* wieder vereinigt.

	destill.Min.	Menge	0° -Tension		destill.Min.	Menge	0° -Tension
		ccm	mm			ccm	mm
a)	1	0.06	102.5	f)	1	0.06	93.5
b)	1	0.06	97	g)	1	0.06	92.5
c)	1	0.06	95.5	h)	1	0.04	90
d)	2	0.09	95.5	i)	—	winziges	—
e)	2	0.09	94			Tröpfchen	

Fraktion i destillierte beim Erwärmen von *E* bis auf Zimmertemperatur über. Für die Tensionsmessung bei 0° war ihre Menge zu klein; bei -50° besaß sie die Tension 0.9 mm (-50° -Tension des Si_3H_8 : 4 mm).

Si_3H_8 hatte sich also bei dem 18-tägigen Stehen deutlich unter Bildung einer kleinen Menge flüchtigerer und weniger flüchtiger Siliciumwasserstoffe zersetzt. Wir isolierten aus dem unreinen Produkte durch fraktionierte Destillation wieder reines Si_3H_8 (0.1726 g) von einheitlicher Tension. Die Vor- und Nachläufe vereinigten wir im

Rohre N , brachten sie nach M_5 und trennten sie vom Apparate ab (0.1256 g)¹⁾.

Mit dem reinen Si_3H_8 bestimmten wir zunächst die Tension zwischen -70° und 0° und die Dichte als Flüssigkeit bei 0° . Volumen der Flüssigkeit: 0.220 ccm. Dampfvolumen: 26.6 ccm (20° , 95 mm) = 3.1 ccm (0° , 760 mm) entsprechend 0.0130 g Si_3H_8 . Gewicht (später ermittelt) des gesamten Si_3H_8 : 0.1726 g, des flüssigen also 0.1596 g. $D_0 = 0.725$.

Das Präparat sollte weiter zur Messung der Tension bei höheren Temperaturen und zur quantitativen Untersuchung der Reaktion mit Wasser und Natronlauge dienen. Es wurde im Röhrchen L von der großen Apparatur entfernt, gewogen (0.1726 g) und an einen anderen Apparat (Abbildung 7) gebracht, der drei dünnwandige Kügelchen von

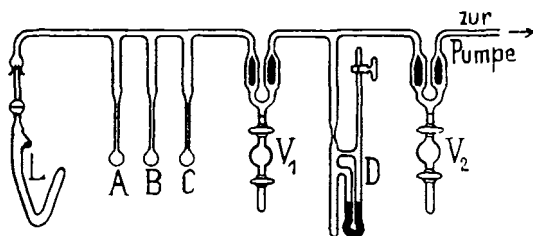


Abb. 7.

rund 2 ccm Inhalt, A , B , C , den früher²⁾ beschriebenen Apparat für Tensionsmessungen oberhalb Zimmertemperatur, D , und zwei Schwimmerventile, V_1 und V_2 , enthielt und mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden war. Wir destillierten nach einander kleine Portionen Si_3H_8 von bekanntem Gewichte in die Kügelchen A , B , C , indem wir jedes gefüllte Kügelchen durch Abschmelzen vom Apparate entfernten und das Wägerohr L jedesmal zurückwogen, und eine mittlere, besonders reine Fraktion nach D . Letzteres wurde ebenfalls durch Abschmelzen der Verengung vom Apparate getrennt und zur Messung der Tension zwischen 0° und dem Siedepunkte des Si_3H_8 , 53° , benutzt.

In ähnlicher Weise, wie es hier geschah, kann man mittels des Wägeröhrchens L genau gewogene Substanzmengen in jede beliebige Apparatur hineinbringen.

Die Kügelchen mit den gewogenen Si_3H_8 -Proben ließen wir in quecksilbergefüllten Meßrohren aufsteigen, zertrümmerten sie mittels eines Glasstabes und brachten das Si_3H_8 mit Wasser, Natronlauge

¹⁾ Dieser Anteil und die 0.1726 g reines Si_3H_8 bildeten die früher schon berücksichtigte Fraktion 9.

²⁾ Stock und Kuss, B. 47, 3115 [1914].

und Tetrachlorkohlenstoff zur Reaktion. Wie genau sich alles durchführen ließ, beweise ein Versuch, bei dem wir 0.0288 g Si_2H_6 mit 33-prozentiger Natronlauge zersetzten. Wir bekamen 69.3 ccm reinen (Prüfung durch Verpuffen mit Sauerstoff) Wasserstoff; nach der Gleichung $\text{Si}_2\text{H}_6 + 6\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 10\text{H}_2$ waren 69.5 ccm zu erwarten.

Die folgende Zusammenstellung aller bei der Zerlegung des Siliciumwasserstoff-Gemisches erhaltenen Fraktionen zeigt die Mengen der einzelnen Siliciumwasserstoffe:

1. 118.6 ccm SiH_4	} 953 ccm $\text{SiH}_4 =$	1.372 g SiH_4
2. 177.5 ccm SiH_4		
3. 630.5 ccm SiH_4		
4. 61.2 ccm { 26.3 ccm SiH_4 34.9 ccm Si_2H_6 }	} 362 ccm $\text{Si}_2\text{H}_6 = 1.1010 \text{ g}$ }	1.026 g Si_2H_6
5. 20.5 ccm Si_2H_6		
6. 246.9 ccm Si_2H_6		
7. 59.6 ccm Si_2H_6	} { 0.016 g Si_2H_6 0.148 g Si_3H_8	} 0.583 g Si_3H_8
8. 0.1644 g Si_2H_6 ($1/10$) + Si_3H_8 ($9/10$) ¹⁾		
9. 0.2982 g Si_3H_8		
10. 0.2048 g Si_3H_8 ($2/3$) + Si_4H_{10} ($1/3$) ¹⁾	} { 0.137 g Si_3H_8 0.068 g Si_4H_{10}	} 0.324 g Si_4H_{10}
11. 0.0444 g Si_4H_{10} (fast rein)		
12. 0.0954 g Si_4H_{10}		
13. 0.0806 g Si_4H_{10}	} {	} 0.244 g Si_5H_{12} und Si_6H_{14} (?)
14. 0.0353 g Si_4H_{10}		
15. 0.1314 g } höhersiedende Siliciumwasserstoffe, wahr-		
16. 0.1131 g } scheinlich Si_5H_{12} (überwiegend) und Si_6H_{14}		
insgesamt 3.549 g Siliciumwasserstoffe.		

Die Durchführung dieser ganzen Versuchsreihe erforderte mehrere Wochen. Fast gleiche Methoden und Apparaturen wurden bei den anderen, nur kurz erwähnten Versuchsreihen verwendet und werden bei kommenden ähnlichen Untersuchungen von Nutzen sein. Die geschilderte Arbeitsweise verlangt zwar eine umständliche Apparatur und große Aufmerksamkeit bei deren Handhabung; ihre Vorteile leuchten aber ein, wenn man die Ergebnisse mit denjenigen vergleicht, welche nach den bisher üblichen Methoden mit viel mehr Ausgangsmaterial erzielt worden sind. Man ist immer wieder überrascht, mit welcher Sicherheit sich die kleinsten Substanzmengen fraktionieren, reinigen und von einer Stelle der Apparatur zu einer entlegenen anderen bringen lassen und wie sich schließlich alles wieder auf Bruchteile von Milligrammen genau zusammenfindet.

¹⁾ Auf Grund der Tensionen geschätzt.

8. Die einzelnen Siliciumwasserstoffe.

a) SiH_4 , Monosilan ¹⁾.

Darstellung. Aus dem aus »Magnesiumsilicid« und Salzsäure hergestellten, in flüssiger Luft kondensierten Siliciumwasserstoff-Gemische destilliert praktisch reines SiH_4 im Vakuum bei -125° bis -120° (Alkoholbad, bis zum Zäherwerden des Alkoholes mit flüssiger Luft abgekühlt; Thermometer unnötig) in 5–10 Minuten²⁾ in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage hinein ab. In Gasform ist es über Quecksilber aufzuheben. Reinheitsprüfung durch Fraktionierung und Tensionsmessungen oder durch Messen der mit Natronlauge entwickelten Wasserstoffmenge (s. u.). Wie aus den bisher in der Literatur angegebenen physikalischen Konstanten hervorgeht, scheint noch keiner der früheren Autoren wirklich reines SiH_4 in Händen gehabt zu haben. Ausbeute bei Verarbeitung von 100 g »Silicid«: rund 1100 ccm = 1.6 g SiH_4 .

Dichte als Gas. 83.05 ccm (19° , 750 mm) = 76.62 ccm (0° , 760 mm) wogen 0.1103 g. Gewicht eines ccm: 1.440 mg (ber. 1.440 mg)³⁾; Dichte (bestimmt bei 19°): 16.02; Molekulargewicht: 32.29 (ber. 32.3).

Dichte als Flüssigkeit bei -185° : 0.68.

Schmelzpunkt: scharf -185° ⁴⁾.

Tension:	-160°	-150°	-145°	-140°	-135°	-130°	-124°
	1.1 cm	4.1 cm	6.6 cm	10.2 cm	15.5 cm	23 cm	35 cm
-122°	-121°	-120°	-119°	-118°	-117°	-116°	-115°
41 cm	44 cm	47 cm	50 cm	53 cm	56 cm	59 cm	63 cm
-113°	-112°						
71 cm	75 cm.						

Die Messungen ergaben bei drei Präparaten verschiedener Darstellungen (unter gleichzeitiger Benutzung von zwei Thermometern), auch bei der Wiederholung nach dem Abdestillieren eines Teiles des SiH_4 , gut übereinstimmende Werte. Adwentowski und Drozdowski haben für die Tension des SiH_4 von den unserigen stark abweichende Zahlen gefunden, über deren Ermittlung sie leider nichts Näheres mitteilten; z. B. für -148.0° 17.8 cm, -141.1° 20.5 cm, -134.6°

¹⁾ Unsere Mitteilungen ergänzen und berichtigen die bisherigen Literaturangaben. — Die Einzelheiten der Arbeits- und Untersuchungsverfahren sind dem vorhergehenden Abschnitte zu entnehmen.

²⁾ Wenn von etwa 100 g »Magnesiumsilicid« ausgegangen wurde.

³⁾ Adwentowski und Drozdowski, von denen die eingehendste Untersuchung des SiH_4 aus neuester Zeit stammt, fanden die Werte 1.4526 bis 1.4555, im Mittel 1.4538 mg; als berechneten Wert führten sie merkwürdigerweise 1.4577 mg an. Ihr SiH_4 enthielt unzweifelhaft Si_2H_6 .

⁴⁾ Nach Adwentowski und Drozdowski etwa -191° .

25.8 cm, -130.2° 29 cm, -119.7° 46 cm (bei dieser Temperatur stimmen ihre und unsere Messungen überein), -116.5° 67 cm. — SiH_4 dürfte sich besonders gut zur Füllung von Tensionsthermometern¹⁾ eignen, weil es leicht rein darzustellen ist und sein Siedepunkt in einem Temperaturgebiete liegt, für das es sonst an geeigneten Substanzen fehlt.

Siedepunkt bei 760 mm: -112° (nach Dufour²⁾ -115 bis -116° ; nach Adwentowski und Drozdowski -116°).

SiH_4 hat in verdünntem Zustande einen ziemlich schwachen, charakteristisch dumpfen, an Antimonwasserstoff erinnernden Geruch. In größerer Konzentration riecht es widerlich und erzeugt Kopfschmerzen.

Bei Zimmertemperatur ist es sehr beständig. Genau gemessene Mengen änderten ihr Volumen auch nach monatelangem Aufbewahren nicht. Bei Rotglut zerfällt es in Silicium und Wasserstoff³⁾, doch schwerer als die anderen Siliciumwasserstoffe. Wir beobachteten (vergl. Abschnitt 7) die Bildung von SiH_4 , als wir die Dämpfe von Si_2H_6 , Si_4H_{10} usw. bei niedrigem Drucke durch ein schwach glühendes Quarzrohr leiteten.

Über die Selbstentzündlichkeit des SiH_4 gehen die Literaturangaben auseinander. Vielfach meinte man, daß sie nur auf Beimengungen anderer Siliciumwasserstoffe zurückzuführen sei. Wir haben oft gesehen, daß auch ganz reines SiH_4 an der Luft mit lautem Knalle unter Abscheidung brauner Flocken Feuer fing. Augenscheinlich hängt es von Zufälligkeiten ab, ob sich SiH_4 an der Luft entzündet oder nicht. Kleine Blasen tun es in der Regel nicht. Man darf zur Vermeidung heftiger Explosionen niemals Luft in Gefäße einlassen, in welchen sich SiH_4 befindet. Enthält das SiH_4 nennenswerte Mengen anderer Siliciumwasserstoffe, so entzündet es sich immer.

Durch Wasser wird SiH_4 bei Zimmertemperatur ziemlich langsam, in 24 Stunden bei 20° zu 15–20 %, zersetzt. Es entsteht schließlich die der Gleichung $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$ entsprechende Menge reinen Wasserstoffes, d. h. das Vierfache des ursprünglichen Volumens. 9.78 ccm gaben mit Wasser nach 36 Tagen 38.90 ccm Wasserstoff, Volumenvermehrung 1 : 3.98. Nach dem 30. Tage war keine Volumenänderung mehr zu beobachten. Wir stellten eine Reihe von Ver-

¹⁾ Vergl. Stock und Nielsen, B. 39, 2066 [1906].

²⁾ C. r. 138, 1040 [1904].

³⁾ Nach Dufour (l. c.) sollen andererseits kleine Mengen SiH_4 beim Überleiten von Wasserstoff über geschmolzenes Silicium entstehen.

suchen an, um zu entscheiden, ob die Geschwindigkeit der Zersetzung des SiH_4 durch Wasser einem einfachen Reaktionsverlaufe entspricht. Es zeigte sich aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sogar innerhalb eines Versuches unberechenbare Schwankungen aufweist. Schütteln der Gefäße erhöhte sie um etwa 25%; mehr als verdoppelt wurde sie in Gefäßen, deren Oberfläche durch vorherige Zersetzung von SiH_4 mit Wasser verändert war (s. u.); sie hing auch davon ab, ob die ganze Gefäßwand mit Wasser benetzt war oder nicht. Sie sank deutlich gegen den Schluß der Reaktion hin, wenn die SiH_4 -Konzentration klein wurde. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktionsgleichung nicht so einfach ist, wie sie eben geschrieben wurde, sondern daß sich zwei oder mehr Moleküle SiH_4 an der Reaktion beteiligen. Auch sonst machen es gewisse Beobachtungen wenig wahrscheinlich, daß sich aus SiH_4 und Wasser gewöhnliche Kieselsäure bildet. Im Wasser zeigten sich nur geringe Ausscheidungen; dagegen bedeckte sich die Oberfläche des Reaktionsgefäßes mit einer glasartigen, kaum wahrzunehmenden, nur an Unebenheiten, wie Blasen u. dgl., zu erkennenden Schicht, welche durch keine Mittel (Flußsäure und andere Säuren, Natronlauge, organische Lösungsmittel) entfernt werden konnte, nach dem Trocknen nicht zu sehen war, sich aber dadurch bemerkbar machte, daß sich Quecksilber nicht mehr glatt an die Wandung der Gefäße anlegte.

Mit Laugen reagiert SiH_4 , z. B. nach der Gleichung $\text{SiH}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$, um so schneller, je konzentrierter sie sind. Mit 33-prozentiger Natronlauge ist die Reaktion bei Zimmertemperatur nach zwei Stunden, mit 10-prozentiger Lauge erst nach 24 Stunden praktisch beendet. 10.6 ccm SiH_4 gaben 43.3 ccm reinen Wasserstoff; Volumenzunahme 1:4.08. Da auch die übrigen Siliciumwasserstoffe in ähnlicher Weise unter Bildung anderer charakteristischer Wasserstoffvolumina mit 33-prozentiger Natronlauge reagieren, ist diese ein geeignetes Reagens für die quantitative Prüfung (vergl. aber hierzu Abschnitt 8e). Nach Ablauf der Reaktion enthält die alkalische Lösung das Silicium als Kieselsäure, die in der üblichen Weise als SiO_2 bestimmt werden kann. Wir bekamen aus 9.46 ccm SiH_4 24.5 mg $\text{SiO}_2 = 11.5$ mg Si (ber. 11.9 mg).

Mit trockenem Natriumhydroxyd reagiert SiH_4 ähnlich wie Si_2H_6 (s. Abschnitt 8b). Auch hier entstehen Zwischenprodukte, welche mit Wasser Wasserstoff entwickeln.

Verhalten des SiH_4 gegen andere Reagenzien. Mit trockenem Ammoniak, konzentrierter Schwefelsäure, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff keine sichtbare Reaktion. Die organischen Lösungsmittel lösen etwas SiH_4 .

b) Si_2H_6 , Disilan¹⁾.

Darstellung. Aus dem von der Hauptmenge des SiH_4 befreiten Siliciumwasserstoff-Gemische destilliert man zunächst bei einer Badtemperatur von -120° bis -115° etwa zwei Stunden lang eine kleine, aus SiH_4 und Si_2H_6 bestehende Mischfraktion, danach bei -105° bis -100° , solange noch nennenswerte Mengen überdestillieren, ziemlich reines Si_2H_6 heraus. Letzteres wird durch fraktionierte Destillation bis zur Erreichung einheitlicher Tension gereinigt. Man kann es bei Zimmertemperatur als Gas über Quecksilber aufheben, ohne daß es sich merklich zersetzt. Reines Si_2H_6 gibt mit 33-prozentiger Natronlauge in einigen Stunden genau das Siebenfache seines Volumens an Wasserstoff. Ausbeute bei Verarbeitung von 100 g »Magnesiumsilicid«: rd. 400 ccm = 1.1 g reines Si_2H_6 .

Nach Moissan²⁾ soll Lithiumsilicid, Li_6Si_2 , mit Salzsäure Si_2H_6 entwickeln. Da Moissan den — bei -15° liegenden — Siedepunkt des Si_2H_6 zu $+52^\circ$ annahm, bedarf die Sache näherer Untersuchung.

Analyse. 5.8 ccm Si_2H_6 gaben nach einstündigem Funken unter Siliciumabscheidung 17.0 ccm reinen Wasserstoff (ber. nach $\text{Si}_2\text{H}_6 = 2\text{Si} + 3\text{H}_2$: 17.4 ccm). Einen weiteren Beweis für die der Formel entsprechende Zusammensetzung lieferte die Bestimmung des mit Natronlauge entwickelten Wasserstoffes (s. u.). — 9.2 ccm = 25.68 mg Si_2H_6 wurden durch 24-stündiges Stehen mit 5-prozentiger Si-freier Natronlauge zersetzt. Das in der Lösung enthaltene Silicium bestimmten wir durch Eindampfen mit Salzsäure und Wägen als SiO_2 ; gef.: 48.5 mg $\text{SiO}_2 = 22.8$ mg Si (ber. 23.2 mg Si).

Dichte als Gas, nach dem im Abschnitte 7 beschriebenen Verfahren bestimmt: I. 81.3 ccm (21° , 749 mm) = 74.39 ccm (0° , 760 mm) wogen 0.2117 g; II. (andere Darstellung). 83.8 ccm (20.5° , 754 mm) = 77.32 ccm (0° , 760 mm) wogen 0.2212 g. Gewicht eines ccm: I. 2.85 mg; II. 2.86 mg (ber. 2.79 mg). Dichte (bestimmt bei 21°): I. 31.7; II. 31.8 (ber. 31.1)³⁾. Molekulargewicht: I. 63.8; II. 64.2 (ber. 62.6).

Daß der beobachtete Dichtewert etwas höher ist als der theoretische, kann nicht auffallen, weil die Bestimmung bei einer dem Siedepunkte naheliegenden Temperatur vorgenommen wurde. Als wir eine Si_2H_6 -Probe durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegten,

¹⁾ Die bisherigen dürftigen Literaturangaben über Si_2H_6 gründeten sich auf unreine Präparate.

²⁾ C. r. 135, 1284 [1902].

³⁾ Moissan und Smiles (C. r. 134, 1549 [1902]) fanden 34.1. Ihr Si_2H_6 war durch höher siedende Siliciumwasserstoffe verunreinigt. Die von ihnen angegebene Dichte ließe auf eine Beimengung von etwa 20% Si_3H_8 schließen. Lebeau (C. r. 148, 43 [1909]) fand den Wert 31.4.

fanden wir bei beiden Fraktionen dieselbe Dichte, ein Beweis für die Einheitlichkeit des Präparates.

Dichte als Flüssigkeit bei -25° : 0.686.

Schmelzpunkt: -132.5°).¹⁾

Tension (an verschiedenen Präparaten übereinstimmend gefunden):

-118°	-115°	-110°	-105°	-100°	-95.0°	-90.0°	-85.0°
0.1	0.15	0.2	0.3	0.45	0.7	1.05	1.5 cm
-80.3°	-77.0°	-71.1°	-66.7°	-61.5°	-55.8°	-49.3°	-46.8°
2.25	2.95	4.45	5.95	8.1	11.3	15.7	18.0 cm
-42.2°	-37.0°	-34.0°	-28.5°	-22.0°	-17.5°	-16.5°	-15.7°
22.6	29	33	42	55	65	70	72.5 cm

Siedepunkt bei 760 mm: -15°).²⁾

Si_2H_6 ist ein farbloses Gas; es riecht ähnlich wie SiH_4 , doch stärker und widerlicher. Bei Zimmertemperatur hält es sich augenscheinlich unverändert; sein Volumen bleibt monatelang genau konstant, Bildung flüssiger Siliciumwasserstoffe ist nicht zu beobachten. Erst bei ziemlich starkem Erhitzen, gegen 300° , wird es schnell unter Ausscheidung flüssiger und brauner fester, in Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung löslicher Produkte zersetzt. Die Volumenvermehrung bleibt dabei, wegen der Entstehung schwer flüchtiger Siliciumwasserstoffe, hinter der durch die Gleichung $\text{Si}_2\text{H}_6 = 2\text{Si} + 3\text{H}_2$ geforderten zurück. 2.0 ccm Si_2H_6 vergrößerten ihr Volumen nur auf 5.5 ccm statt auf 6.0 ccm.

Si_2H_6 ist beim Erhitzen wesentlich beständiger als der entsprechende Borwasserstoff, B_2H_6 , der schon bei 100° ziemlich schnell zerfällt. Der Unterschied in der Beständigkeit tritt auch beim Funken hervor. Si_2H_6 zersetzt sich dabei nur langsam, wenn auch schließlich fast vollständig. 5.8 ccm Si_2H_6 lieferten 17.0 ccm reinen Wasserstoff; Volumenvermehrung 1 : 2.93 (Theorie: 1 : 3). Der rehbraune Beschlag, welcher sich an der Gefäßwand ausschied, mußte also fast ganz aus Silicium bestehen. Er löste sich in Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung glatt auf.

Si_2H_6 entzündet sich an der Luft auch in reinem Zustande³⁾ und in Form kleinster Blasen immer, in größeren Mengen mit furchtbarem Knalle. Beim Eindringen von Luft in Gefäße mit Si_2H_6 entstehen heftige Explosionen. Als Oxydationsprodukte bilden sich weißliche und braune flockige Substanzen.

¹⁾ Nach Moissan und Smiles (l. c.) -138° .

²⁾ Von Moissan und Smiles zu $+52^{\circ}$, von Lebeau zu -7° angegeben.

³⁾ Lebeau meinte, daß die Selbstentzündlichkeit nur der Beimengung anderer Siliciumwasserstoffe zuzuschreiben sei.

Durch Wasser wird Si_2H_6 mit ähnlicher Geschwindigkeit wie SiH_4 , bei Zimmertemperatur in 24 Stunden zu 20–25 %, zersetzt. Es entsteht dabei schließlich die der Gleichung $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 7\text{H}_2$ entsprechende Menge Wasserstoff, d. h. das Siebenfache des ursprünglichen Gasvolumens. 4.80 ccm (bei einem zweiten Versuche 6.38 ccm) gaben 33.7 ccm (45.1 ccm) Wasserstoff, d. h. die Volumenvermehrung 1:7.02 (1:7.07). Es wurde 31 (34) Tage beobachtet; nach 18 (25) Tagen war das Endvolumen erreicht. Hinsichtlich der Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch Schütteln und durch die Beschaffenheit der Gefäßoberfläche, sowie hinsichtlich der Veränderung der letzteren durch die Reaktion gilt das beim SiH_4 Gesagte auch für Si_2H_6 . Während aber beim SiH_4 die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Schluß der Zersetzung hin, wenn die Siliciumwasserstoff-Konzentration nur noch einen kleinen Teil der ursprünglichen beträgt, abnimmt, bleibt sie beim Si_2H_6 konstant oder steigt sogar etwas an. Bei dem folgenden Versuche, der von zufälligen Störungen frei blieb, entsprach sie ganz dem Verlaufe einer monomolekularen Reaktion: In je 24 Stunden zerfielen von der zu Anfang der 24 Stunden noch vorhandenen Si_2H_6 -Menge (ursprüngliches Volumen: 5 ccm; Temperatur 19–20°; Wasser in großem Überschuß) am

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	Tage
24	19	22	20	22	25	20	24	25	26	28	23	24	%.

Nach Ablauf der 13 Tage waren nur noch 3 % Si_2H_6 unzersetzt.

Die Zersetzung des Si_2H_6 durch Wasser geht augenscheinlich über wasserlösliche Zwischenprodukte; bei der Reaktion entwickeln sich auch in der Flüssigkeit Wasserstoffblasen, obgleich unzersetztes Si_2H_6 als solches in Wasser nicht nachweisbar löslich ist.

Mit Alkali reagiert Si_2H_6 ähnlich wie SiH_4 . Aus Si_2H_6 und Natronlauge z. B. entsteht nach der Gleichung $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 7\text{H}_2$ das siebenfache Volumen Wasserstoff; das Silicium geht als Silicat in Lösung. Mit 33-prozentiger Natronlauge ist die Zersetzung bei 20° in einigen Stunden beendet (Analyseverfahren), mit verdünnterer in entsprechend längerer Zeit. 5.21 ccm Si_2H_6 gaben mit 33-prozentiger Natronlauge 36.45 ccm reinen Wasserstoff; Volumenvermehrung 1:7.0. Mit festem Natrium- oder Kaliumhydroxyd verläuft die Reaktion verschieden je nach dem Feuchtigkeitsgehalte des Alkalis. Als wir eine Stange Kaliumhydroxyd, die kurze Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war, aber noch trocken aussah, in Si_2H_6 hineinbrachten, erfolgte sofort eine starke Reaktion. Das Gasvolumen

wurde größer, die Oberfläche des Hydroxydes verflüssigte sich¹⁾, entwickelte Gasblasen und erstarrte allmählich wieder unter Bildung von Ausblühungen. Bei Anwendung sehr trocknen Hydroxydes blieb die Verflüssigung aus. Ähnlich, doch auch in feuchtem Zustande ohne zu zerfließen, reagierte Natriumhydroxyd. Die Reaktionen verliefen um so träger, je trockner das Alkali war. Als wir zu 4.9 ccm Si_2H_6 ein Stückchen reinstes trocknes Natriumhydroxyd gaben, vermehrte sich das Gasvolumen in einer Stunde auf 9.5 ccm. Wir entfernten nun das Alkali und brachten es über Quecksilber mit Wasser zusammen. Es entwickelte dabei augenblicklich 1.2 ccm Wasserstoff. Das Si_2H_6 -haltige Gas gab bei der Behandlung mit wäßriger Natronlauge noch soviel Wasserstoff, daß das Volumen des insgesamt entwickelten Wasserstoffes genau das Siebenfache des ursprünglichen Si_2H_6 -Volumens betrug. Ein Versuch mit Kaliumhydroxyd lieferte ein entsprechendes Ergebnis. Auch hier entwickelte das mit Si_2H_6 in Berührung gewesene Hydroxyd mit Wasser etwas Wasserstoff. Die Reaktion zwischen Alkali und Si_2H_6 führt also nicht unmittelbar zum Silicate, sondern zunächst zu Zwischenprodukten, welche durch Wasser rasch unter Bildung von Wasserstoff und Silicat zersetzt werden.

Verhalten des Si_2H_6 gegen andere Reagenzien. In Alkohol ziemlich leicht löslich; die Lösung entwickelt langsam Gas; beim Verdünnen mit Wasser wird das gelöste Si_2H_6 größtenteils wieder unverändert frei. In Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich; indem man prüft, ob sich ein Si_2H_6 -Präparat in wenig Schwefelkohlenstoff vollständig löst, hat man eine bequeme Probe auf die Abwesenheit von Wasserstoff und von größeren Mengen SiH_4 ; tritt Luft zu der Schwefelkohlenstoff-Lösung des Si_2H_6 , so erfolgt Entzündung, in abgeschlossenen Gefäßen Explosion. Mit Tetrachlorkohlenstoff²⁾ und Chloroform heftige Reaktion unter Feuererscheinung und massenhafter Abscheidung brauner fester Substanzen; diese interessanten Reaktionen, welche um so auffallender sind, da SiH_4 nicht in ähnlicher Weise reagiert, verdienen eingehendere Untersuchung. Konzentrierte Schwefelsäure, trocknes Ammoniak und trockner Chlorwasserstoff reagieren wenigstens in kürzerer Zeit nicht merklich. Nickelsulfat-, Chromchlorid-, Bleinitrat-Lösungen werden nicht verändert, die Lösungen folgender Salze schnell reduziert: Ferriehlorid unter Ferrosalzbildung, Kaliumpermanganat unter Braunstein-

¹⁾ Jordis (Z. a. Ch. 58, 98 [1908]) hat äußerst leicht lösliche, mit Spuren Wasser zerfließende Verbindungen von Kaliumhydroxyd und Kaliumsilicat, z. B. K_4SiO_4 , 2KOH , $8\text{H}_2\text{O}$, beschrieben.

²⁾ Schon von Moissan und Smiles beobachtet.

abscheidung, Mercurichlorid unter Fällung von Mercurchlorid und Quecksilber, Cuprisulfat unter Entstehung von Kupferwasserstoff.

Einige Abkömmlinge des Disilanes sind schon bekannt, z. B. Si_2Cl_6 ¹⁾ (gibt mit Wasser sog. »Silico-oxalsäure«), $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ ²⁾ (im Gegensatz zu Si_2H_6 durch Kalilauge nicht angegriffen), $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ ³⁾, $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ ⁴⁾, $\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ ⁵⁾.

c) Si_3H_8 , Trisilan.

Darstellung. Aus dem von SiH_4 und der Hauptmenge des Si_2H_6 befreiten Siliciumwasserstoff-Gemische destilliert man bei einer Badtemperatur von -60° eine überwiegend aus Si_3H_8 bestehende Fraktion heraus und isoliert aus dieser reines Si_3H_8 (0° -Tension: 95 mm) durch fraktionierte Destillation (Badtemperatur: -70°). Ausbeute bei Verarbeitung von 100 g »Magnesiumsilicid«: rd. 0.5 g.

Analyse. Ausführung entsprechend der in Abschnitt 7 beschriebenen Analyse des Si_4H_{10} durch Erhitzen der Dämpfe im Quarzrohr; Temperatur der Substanz: -60° .

I. Angewandt: 0.1733 g Substanz. Aufgefangen: 150.5 ccm Wasserstoff, der beim Funken sein Volumen auf 151.5 ccm vermehrte, entsprechend 1.0 ccm SiH_4 (mit 1.3 mg Si), und 8.5 ccm SiH_4 ⁶⁾, dessen Reinheit durch die bei der Zersetzung mit Natronlauge beobachtete Volumenvermehrung (1:3.9 statt 1:4) und durch eine Siliciumbestimmung (gef. 0.0106 g Si; ber. 0.0107 g) bewiesen wurde. 8.5 ccm SiH_4 entsprechen 17.0 ccm Wasserstoff und 0.0107 g Si. Gewichtszunahme des Quarzrohres: 0.1464 g.

Im ganzen also gefunden:

Wasserstoff: 151.5 ccm + 17.0 ccm = 168.5 ccm = 0.01514 g (ber. für Si_3H_8 : 0.01509 g);

Silicium: 0.1464 g + 0.0107 g + 0.0013 g = 0.1584 g (ber. 0.1582 g).

II. Angewandt: 0.1487 g Substanz. Aufgefangen: 144.8 ccm Wasserstoff (nur Spuren SiH_4 enthaltend); kein SiH_4 kondensiert⁷⁾. Gewichtszunahme des Quarzrohres: 0.1354 g. Gef. Wasserstoff: 144.8 ccm = 0.01301 g (ber. 0.01295 g);

Silicium: 0.1354 g (ber. 0.1358 g).

¹⁾ Neuerdings untersucht von Martin, Soc. 105, 2836 [1914].

²⁾ Bygdén, B. 45, 709 [1912] und Martin, B. 46, 3289 [1913].

³⁾ Friedel und Ladenburg, A. ch. [5] 19, 390 [1880].

⁴⁾ Schlenk und Renning, B. 44, 1178 [1911].

⁵⁾ Martin, Soc. 105, 2860 [1914].

⁶⁾ Viel mehr als sonst, weil wir bei der vorliegenden Analyse, der ersten nach dieser Methode, die Temperatur des Quarzrohres noch etwas niedrig (rd. 800°) gewählt hatten.

⁷⁾ Die Temperatur des Quarzrohres war diesmal bedeutend höher als bei Analyse I (über 900°).

Zu den beiden Analysen wurden zwei Fraktionen eines Präparates benutzt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse war neben der Konstanz der gemessenen 0°-Tensionen ein Beweis für die vollständige Einheitlichkeit der Substanz.

Dampfdichte (mit den später zur Analyse benutzten beiden Fraktionen bestimmt). I. 628 ccm (23.5°, 54.5 mm) = 41.47 ccm (0°, 760 mm) wogen 0.1733 g. II. 628 ccm (23.8°, 46.8 mm) = 35.57 ccm (0°, 760 mm) wogen 0.1487 g. Gewicht eines ccm: I. 4.18 mg; II. 4.18 mg (ber. 4.15 mg). Dichte (bestimmt bei 24°): I. und II. 46.5 (ber. 46.1). Molekulargewicht: I. und II. 93.7 (ber. 93.0).

Dichte als Flüssigkeit bei 0°: 0.725.

Schmelzpunkt: -117°. Si_3H_8 erstarrt beim Abkühlen in flüssiger Luft krystallinisch.

Tension ¹⁾ :								
	-70°	-60°	-55°	-50°	-45°	-40°	-35°	
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.9	1.3	cm
-30°	-25°	-20°	-15°	-10°	-5°	-0°	+5°	+10°
1.8	2.4	3.2	4.4	5.6	7.3	9.5	12	15 cm
+15°	+20°	+25°	+30°	+35°	+40°	+45°	+50°	+52.6°
18	23	28.5	34.5	41	49	58	69	75.4 cm.

Die Tension änderte sich bei der Aufbewahrung der Präparate infolge der Selbstzersetzung der letzteren ein wenig. Frisch hergestellte Proben haben die 0°-Tension 95.5 mm. Der Siedepunkt bei 760 mm ist +53°.

Si_3H_8 ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von viel kleinerer Beständigkeit als SiH_4 und Si_2H_6 . Nach 18-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (s. Abschnitt 7) enthielt eine zuvor reine Probe flüchtigere und weniger flüchtige Siliciumwasserstoffe. Man begegnet also hier einer ähnlichen Unbeständigkeit wie bei den Borwasserstoffen B_2H_6 und B_4H_{10} . In der Hitze zerfällt Si_3H_8 in Silicium und Wasserstoff; als Zwischenprodukt tritt SiH_4 auf.

An der Luft entzündet sich Si_3H_8 sofort mit lautem Knalle und heller Flamme unter Abscheidung fester brauner und weißer Substanzen.

Mit Wasser reagiert es langsam unter Wasserstoffentwicklung. In 24 Stunden zersetzten sich bei Zimmertemperatur von 0.05 g Si_3H_8 mit Wasser 18 % (aus der entwickelten Wasserstoffmenge unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung $\text{Si}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2$ berechnet). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist etwa ebenso groß wie bei SiH_4 und Si_2H_6 . Gleich diesen wird Si_3H_8 durch Natronlauge

¹⁾ Die Werte von -70° bis +15° wurden an zwei verschiedenen Präparaten, und zwar genau übereinstimmend, gemessen. Die Messungen zwischen +20° und +52.6° ergaben bei an- und absteigender Temperatur fast gleiche Werte.

schnell unter Entstehung der nach der Gleichung $\text{Si}_3\text{H}_8 + 6\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 1\text{OH}_2$ zu berechnenden Wasserstoffmenge zersetzt. 0.0288 g (0.0497 g) Si_3H_8 entwickelten mit 33-prozentiger Natronlauge (Volumenkonstanz nach 48 Stunden) 69.3 ccm (118.6 ccm) reinen Wasserstoff; ber. 69.5 ccm (119.9 ccm); nach 10 Minuten hatte das Gasvolumen schon über 90 % vom schließlichen Endwerte erreicht. .

Tetrachlorkohlenstoff wirkt auf Si_3H_8 noch stärker ein als auf Si_2H_6 . Als wir zu 25 mg Si_3H_8 über Quecksilber einige Tropfen CCl_4 brachten, erfolgte eine so heftige Explosion, daß das 2 mm starke Glasrohr fast ganz zu Staub zertrümmert wurde.

Das Perchlorid des Si_3H_8 , Si_3Cl_8 , ist schon seit langem bekannt¹⁾. Zur Darstellung anderer Abkömmlinge des Trisilanes hat es sich nicht benutzen lassen; die Siliciumkette hielt derartigen Versuchen nicht stand²⁾.

d) Si_4H_{10} , Tetrasilan.

Darstellung. Aus dem nach Abtrennen von SiH_4 , Si_2H_6 und Si_3H_8 bleibenden Reste wenig flüchtiger Siliciumwasserstoffe destilliert man eine Si_4H_{10} -reiche Fraktion bei einer Badtemperatur von -25° heraus und isoliert aus dieser durch erneutes fraktioniertes Destillieren bei -35° reines Si_4H_{10} von der 0° -Tension $7\frac{1}{2}$ mm. Ausbeute bei Verarbeitung von 100 g »Magnesiumsilicid«: rd. 0.3 g.

Analyse (vergl. Abschnitt 7). I. 0.0954 g Substanz gab 0.0875 g Silicium (ber. für Si_4H_{10} : 0.0876 g) und 0.00793 g Wasserstoff (ber. 0.00780 g). II. (Andere Fraktion). 0.0806 g Substanz gab 0.0741 g Silicium (ber. 0.0740 g) und 0.00665 g Wasserstoff (ber. 0.00659 g).

Dampfdichte. 626 ccm (25° , 19.5 mm) = 14.71 ccm (0° , 760 mm) wogen 0.0806 g. Gewicht eines ccm: 5.48 mg (ber. für Si_4H_{10} : 5.50 mg). Dichte: 61.0 (ber. 61.2). Molekulargewicht: 122.9 (ber. 123.3).

Dichte als Flüssigkeit bei 0° : 0.79.

Schmelzpunkt: -93.5° .

Tension:	-30°	-25°	-20°	-15°	-5°	0°	$+5^\circ$	$+10^\circ$
	0.8	1	1.5	2.8	5.8	7.8	10.7	14 mm
$+15^\circ$	$+20^\circ$	$+25^\circ$						
19	24	33 mm.						

0° -Tension frischer Präparate: 7.5 mm. Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck dürfte zwischen 80° und 90° liegen.

Farblose Flüssigkeit von mittlerer Lichtbrechung; in allen Eigenschaften dem Si_3H_8 ähnlich. Zersetzt sich bei Zimmertemperatur

¹⁾ Gattermann und Weinlig, B. **27**, 1947 [1894]. Vergl. Martin, Soc. **105**, 2836 [1914].

²⁾ Martin, Soc. **107**, 319 [1915].

ziemlich rasch; die vorher 7.5 mm betragende 0°-Tension stieg nach kurzem Stehen des Präparates auf 8.0 mm. Der Dampf verändert die Oberflächenspannung und die Meniscusform des Quecksilbers. Durch Hitze zerfällt auch Si_4H_{10} in Silicium und Wasserstoff, wobei sich wiederum SiH_4 als Zwischenprodukt bildet.

In Wasser überziehen sich Tröpfchen des Si_4H_{10} mit einer trüben Haut und entwickeln langsam Wasserstoff. Kommen sie an² die Luft, so entzünden sie sich wie Si_3H_8 mit lautem Knalle. Durch Natronlauge wird auch Si_4H_{10} unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Wie beim Butan, sind auch beim Tetrasilan zwei Isomere zu erwarten. Vorläufig haben wir uns mit der Konstitutionsfrage weder hier noch bei den höheren Homologen beschäftigen können.

e) Höher siedende Siliciumwasserstoffe.

Wie in Abschnitt 7 ausgeführt wurde, besteht der am wenigsten flüchtige Rest des aus »Magnesiumsilicid« und Säure entstehenden Siliciumwasserstoff-Gemisches wahrscheinlich aus einer kleinen Menge Si_3H_{12} , Pentasilan, und einer noch kleineren Menge Si_6H_{14} , Hexasilan. Ersteres dürfte bei 0° etwa 1.5 mm, letzteres bei Zimmertemperatur etwa 1 mm Tension haben. Noch weniger flüchtige Siliciumwasserstoffe fanden wir nicht¹⁾. Wären sie vorhanden gewesen, so hätte sich ihre Anwesenheit nachweisen lassen. Die Reihe der bei der Zersetzung des »Silicides« gebildeten flüchtigen Siliciumwasserstoffe scheint also bei Si_6H_{14} abzubrechen. Bei Aufwendung von viel Ausgangsmaterial, der notwendigen Zeit und Mühe würden sich wohl auch Reindarstellung und Untersuchung der vermutlich als Si_5H_{12} und Si_6H_{14} anzusehenden Siliciumwasserstoffe ermöglichen lassen. Die Verbindungen ähneln augenscheinlich ihren niedrigeren Homologen Si_3H_8 und Si_4H_{10} im Verhalten gegen hohe Temperaturen, Luft, Wasser, Alkali usw.

Wie bei den höheren Kohlenwasserstoffen, doch wegen des Unterschiedes im Atomgewichte von Kohlenstoff und Silicium schon bei früheren Gliedern der Reihe, ist die Erkennung und die Unterscheidung der einzelnen Homologen nicht ganz einfach. Die Analyse und die Bestimmung der mit Wasser oder Natronlauge entwickelten Wasserstoffmengen sind schon von Si_3H_{12} an kaum noch zu verwenden, wie die folgende kleine Übersicht lehrt:

¹⁾ Entgegen den Angaben Moissans, der wohl durch Oxydationsprodukte getäuscht wurde, war auch der letzte, bei der Destillation auftretende, winzige Rest bei Zimmertemperatur nicht fest, sondern noch flüchtig.

	Si_3H_8	Si_4H_{10}	Si_5H_{12}	Si_6H_{14}
Wasserstoffgehalt in %:	8.7	8.2	7.8	7.7
Aus 0.1 g mit Wasser ¹⁾ entw- wickelte Wasserstoffmenge:	241	237	234	232 ccm.

Benutzbar bleiben Dampfdichte- und andere Molekulargewichts-Bestimmungen, sowie die Bestimmung der Schmelzpunkte und vor allem die so einfache und genaue Tensionsmessung.

9. Die Ausbeuten an den verschiedenen Siliciumwasserstoffen.

Die Mengen, in welchen die einzelnen Siliciumwasserstoffe bei der Zersetzung des »Magnesiumsilicides« durch Säure entstehen, sinken mit steigendem Molekulargewichte der Verbindungen. Bei der in Abschnitt 7 beschriebenen Versuchsreihe konnten wir sie recht genau feststellen. Wir fanden dort: 1.37 g SiH_4 , 1.03 g Si_2H_6 , 0.58 g Si_3H_8 , 0.32 g Si_4H_{10} , 0.24 g des wahrscheinlich aus Si_5H_{12} und Si_6H_{14} (bei Überwiegen von Si_5H_{12}) bestehenden Restes. Die gefundenen Mengen weichen sicherlich von den ursprünglich entstandenen nur wenig ab. Denn die Einwirkung des Wassers auf die Siliciumwasserstoffe, welche bei der Darstellung einen Teil der Ausbeute zerstören kann, vollzieht sich ziemlich langsam, übrigens augenscheinlich bei allen Verbindungen (bewiesen für SiH_4 , Si_2H_6 und Si_3H_8) mit fast gleicher Geschwindigkeit. Ein gewisser Teil SiH_4 entgeht beim Kühlen des Rohgases mit flüssiger Luft der Kondensation; doch kann er, weil die Tension des SiH_4 bei der tiefen Temperatur so klein ist, nur verschwindend gering sein.

Legt man der Berechnung des Verhältnisses, in welchem sich die einzelnen Hydride bilden, nicht die Gewichte, sondern die Moleküllzahlen zugrunde, so ergibt sich ein noch stärkeres Überwiegen der niedrigmolekularen Verbindungen. Das Molekular-Verhältnis ist bei dem erwähnten Versuche 1 SiH_4 : 0.39 Si_2H_6 : 0.15 Si_3H_8 : 0.06 Si_4H_{10} .

Bei den verschiedenen Versuchsreihen fanden wir das Mengenverhältnis der Siliciumwasserstoffe auffallend gleich, obwohl gelegentlich ein abweichend von den sonst benutzten Verfahren (auch nach anderen Gewichts-Verhältnissen von SiO_2 und Magnesium) hergestelltes »Silicid« verwendet und die Zersetzung durch die Säure bei anderer Temperatur vorgenommen wurde. Drei Darstellungen ergaben:

	SiH_4	Si_2H_6	Summe der höheren Siliciumhydride
1.	0.70 g	0.49 g	0.60 g
2.	1.37 »	1.06 »	1.18 »
3.	1.37 »	1.03 »	1.15 »

¹⁾ Beim Übergange alles Siliciums in Kieselsäure.

Die Zahlen der drei Reihen sind ohne weiteres als annähernd proportional zu erkennen.

Von dem im »Magnesiumsilicide« enthaltenen Silicium ließ sich etwa $\frac{1}{4}$ in Form von Siliciumwasserstoffen wiederfinden. Ausbeute bei der in Abschnitt 7 beschriebenen Darstellung:

Silicium als SiH_4	1.20 g
» « Si_2H_6	0.93 »
» » Si_3H_8	0.52 »
» » Si_4H_{10}	0.30 »
» » höhere Hydride	0.22 »
Sa. 3.17 g.	

Zersetzt waren 84 g »Silicid« mit 16.3% = 13.7 g Si. Von diesem wurden 3.17 g = 23% in Gestalt von Siliciumwasserstoffen wiedergefunden. Nach Besson¹⁾ sollen beim Zersetzen des (von ihm ebenfalls aus 1 Tl. SiO_2 (Quarz) und 2 Tln. Magnesium dargestellten) »Silicides« 25–30 Gewichtsprocente vom letzteren an »Silico-oxalsäure« entstehen. Dieser Angabe zufolge müßten in unserem Falle 10.1 bis 11.8 g Si als »Silico-oxalsäure« im Zersetzungskolben zurückgeblieben sein. Der Verbleib des gesamten angewandten Siliciums wäre damit also nachgewiesen.

Die Reaktion zwischen »Magnesiumsilicid« und Säure verläuft nicht nach der einfachen Formel $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + \text{MgCl}_2$, die man ihr meist zuschreibt. Sie ist wohl ähnlich verwickelt wie die Zersetzung des »Magnesiumborides« durch Säure. Zahlreiche Fragen harren noch der Lösung. Ist die Entstehung der vielen Siliciumwasserstoffe auf die Anwesenheit ebensovieler Siliciummagnesiumverbindungen im »Silicide« zurückzuführen²⁾? Wie erklärt sich die

¹⁾ C. r. 154, 1604 [1912]. Übrigens ist es in Anbetracht der komplexen Natur des Siliciumwasserstoff-Gemisches sehr unwahrscheinlich, daß die von Besson dort. beschriebenen Substanzen $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_7$ und $\text{H}_3\text{Si}_3\text{O}_5$, welche unmittelbar aus dem »gaz mixte« erhalten wurden, wirklich einheitliche Verbindungen sind.

²⁾ Schon Geuther (J. pr. [1] 95, 440 [1865]) vermutete, daß im sog. Magnesiumsilicide mehrere Verbindungen vorhanden seien. Martin (Soc. 105, 2836 [1914]) schloß auf die Anwesenheit verschiedener Eisensilicide im »Ferro-silicium«, da sich bei der Reaktion des letzteren (50 k), mit Chlor (143 k) neben SiCl_4 (54 k) auch Si_2Cl_6 (3 k) und Si_3Cl_8 (0.2 k) bildeten, Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 aus SiCl_4 aber sekundär nicht zu entstehen schienen. Nach Lebeau und Bossuet (C. r. 146, 282 [1908]) und Hönigschmid (M. 30, 506 [1909]) soll allerdings Mg_2Si die einzige existenzfähige Silicium-Magnesium-Verbindung sein.

Bildung der »Silico-oxalsäure« als Hauptprodukt der Reaktion? Welche Konstitution hat die »Silico-oxalsäure«¹⁾? U. a. m.

Unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, daß Silicium-gesättigte Wasserstoffverbindungen mit ziemlich langen Siliciumketten bilden kann. Lebeaus Annahme, daß aus »Magnesiumsilicid« und Säure auch ein »ungesättigter« Siliciumwasserstoff entstehe, ließ sich nicht bestätigen.

In den Kohlenwasserstoffen, Bor- und Siliciumwasserstoffen hat man drei interessante Parallelreihen einfacher Verbindungen verschiedener Elemente. Die Zusammenstellung der ersten Glieder dieser Reihen schließe die heutige Mitteilung:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (760 mm)	Flüssigkeitsdichte
CH ₄	— 184 ^{0.2)}	— 160 ⁰	0.415 (— 164 ⁰)
SiH ₄	— 185 ⁰	— 112 ⁰	0.68 (— 185 ⁰)
C ₂ H ₆	— 171.4 ⁰	— 89.3 ^{0.3)}	0.45
B ₂ H ₆	— 169 ⁰	— 87 ⁰	—
Si ₂ H ₆	— 132.5 ⁰	— 15 ⁰	0.69
C ₃ H ₈	—	— 45 ^{0.4)}	0.54
Si ₃ H ₈	— 117 ⁰	+ 53 ⁰	0.725
C ₄ H ₁₀ (n-Butan)	— 135 ⁰	+ 0.6 ⁰	0.60
B ₄ H ₁₀	— 112 ⁰	+ 16 ⁰	—
Si ₄ H ₁₀	— 93.5 ⁰	rd. 90 ⁰	0.79

¹⁾ Man hat ihr die Formeln H(O)Si.O.O.Si(O)H und OH(O)Si.Si(O)OH zugeschrieben. Für die erstere sprächen ihre Beziehungen zum sog. »Silico-ameisensäure-anhydrid«, H(O)Si.O.Si(O)H (aus SiHCl₃ und Wasser), für die zweite ihre Bildung aus Hexäthoxy-disilan, Si₂(OC₂H₅)₆ (Martin, Soc. 107, 319 [1915]). Doch steht noch nicht einmal ihre Molekulargröße fest.

²⁾ So in der Literatur. Der Schmelzpunkt dürfte niedriger sein.

³⁾ Nach Burrell und Robertson, Am. Soc. 37, 1899 [1915].

⁴⁾ Nach Burrell und Seibert, Am. Soc. 36, 1537 [1914].