

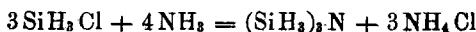


Formel; die Nichtflüchtigkeit zeigt, daß durchweg stark polymerisierte Moleküle vorliegen.

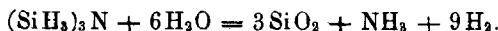
Allein im  $\text{SiHN}$  ist außer Stickstoff auch Wasserstoff unmittelbar an Silicium gebunden. Diese Verbindung entsteht<sup>1)</sup> in wenig einheitlichem Zustande, aus  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{NH}_3$ ; durch  $\text{HCl}$  läßt sie sich wieder in  $\text{SiHCl}_3$  überführen.

Die Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ <sup>2)</sup> lieferte uns jetzt Stickstoff-Abkömmlinge des Monosilans, welche die Gruppen  $\text{SiH}_3$  und  $\text{SiH}_2$  enthielten, darunter auch flüchtige, einfach molekulare Stoffe. Es ergaben sich dabei neue Vergleiche zwischen Silicium- und Kohlenstoff-Chemie.

$\text{SiH}_2\text{Cl}$ -Gas und  $\text{NH}_3$  reagieren bei Zimmertemperatur sofort unter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Bildung. Am einfachsten verläuft die Reaktion mit überschüssigem  $\text{SiH}_2\text{Cl}$ : es entsteht nach der Gleichung:



quantitativ  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ , Tri-monosilyl-amin, eine vom überschüssigen  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  durch fraktionierte Destillation leicht zu trennende, bei 52° siedende, selbstentzündliche, bei Luftabschluß aber beständige Flüssigkeit, welche durch Wasser lebhaft zersetzt wird:



Ihre Dampfdichte entspricht der einfachen Formel  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ . Die Verbindung lagert weder  $\text{HCl}$  noch  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  an. Salze wie  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $\text{HCl}$  oder  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  existieren also in der Silicium-Chemie, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht. Auf das Verhalten des  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  gegenüber  $\text{HCl}$  kommen wir später zurück.

Bei der Reaktion von  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  sind keine einheitlichen Produkte zu isolieren. Alles  $\text{Cl}$  geht sofort in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  über. Das Si bleibt zunächst in Form flüchtiger Verbindungen im Gasraum. Alsbald aber beginnt eine andauernde Entwicklung von  $\text{SiH}_4$ -Gas, indem sich gleichzeitig nichtflüchtige, zäbflüssige und feste stickstoff-haltige Siliciumhydrid-Abkömmlinge bilden. Nach den Ergebnissen vieler Einzelversuche kann man folgenden Reaktionsverlauf annehmen: Zuerst entsteht überwiegend  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ , daneben vielleicht auch  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$  und  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ .  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$  und  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  sind noch flüchtiger als  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  und bleiben gasförmig; ihr Dampfdruck muß nach unseren Beobachtungen bei Zimmertemperatur  $\frac{1}{2}$  Atm. übersteigen.  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  ist nur als verdünnter Dampf einigermaßen haltbar. Allmählich — ziemlich schnell, wenn es kondensiert wird — zerfällt es im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ruff und Albert, I. c.

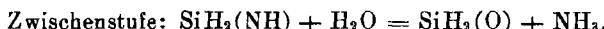
<sup>2)</sup> B. 52, 695 [1919].

Letzteres ist monomer nicht existenzfähig, sondern kondensiert sich rasch zu hochpolymerem, festem  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ . Außerdem findet, in kleinerem Umfange, eine  $\text{NH}_3$ -Abspaltung statt:  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2) \rightarrow (\text{SiH}_3)_2\text{NH} \rightarrow (\text{SiH}_3)_3\text{N}$ . Die Zusammensetzung des außer  $\text{SiH}_4$  und  $\text{NH}_3$  schließlich gebildeten Rückstandes entspricht einem Gemisch von  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  und  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ .

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und überschüssiges  $\text{NH}_3$  liefern bei Zimmertemperatur  $\text{SiH}_2(\text{NH})$ :



Das  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  polymerisiert sich, wie schon eben erwähnt wurde, sofort zu nichtflüchtigem, festem  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ . Im Gasraume bleibt daher nur das überschüssige  $\text{NH}_3$ . Die Reaktion verläuft hier nicht quantitativ, was großenteils darauf zurückgeführt werden muß, daß sich die Reaktionsprodukte fest ausscheiden. Dabei werden offenbar vorübergehend auftretende Zwischenprodukte so eingehüllt, daß sie sich der weiteren Einwirkung des  $\text{NH}_3$  entziehen. Das polymere  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  ist eine kieselsäure-ähnliche, weiße Substanz. Es addiert kein  $\text{HCl}$ , sondern reagiert damit in anderer Weise (s. unten). Durch Natronlauge wird es gelöst:



Dieselbe Reaktion vollzieht sich langsamer mit Wasser. Man erhält deshalb, wenn man  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  von dem bei der Darstellung mitentstehenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch Wasser zu trennen sucht, nur ein mit  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  und Kieselsäure verunreinigtes Präparat. Durch Extraktion mit flüssigem  $\text{NH}_3$  dürfte sich das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entfernen lassen, ohne daß die Stickstoffverbindung angegriffen wird. Daß diese sehr stark polymerisiert sein muß, zeigen die folgenden Beobachtungen: Aus  $\text{NH}_3$  und einer benzolischen Lösung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  erhält man nach Abfiltrieren des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Verjagen des überschüssigen  $\text{NH}_3$  eine reine Lösung von polymerem  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ . Der Gefrierpunktserniedrigung zufolge hat  $x$  hier den Wert 7–8. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt das  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  als zähe, noch etwas flüchtige Flüssigkeit, welche erst allmählich in die feste, zweifellos noch erheblich stärker polymerisierte Form übergeht.

Ob man die Polymerisation des  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  als koordinative Komplexbildung oder valenzchemisch deuten will, ist Geschmacksache. Im letzteren Falle muß man ringförmige Atomverkettungen annehmen nach Art von  $\text{H}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{SiH}_2$ . Solche Verbindungen entsprächen den polymeren Siloxanen,  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ , zu denen sich das unbestän-

dige monomere  $\text{SiH}_2(\text{O})$  kondensiert<sup>1)</sup>. Überhaupt zeigen die beschriebenen N-Verbindungen manche Ähnlichkeiten mit den von uns früher untersuchten O-Verbindungen. So erinnert der Übergang des primär wohl entstehenden  $\text{SiH}_2(\text{NH}_2)$  in  $(\text{SiH}_2)_2\text{NH}$ , selbst inmitten von überschüssigem  $\text{NH}_3$ , daran, daß sich aus  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  und überschüssigem Wasser nicht  $\text{SiH}_2(\text{OH})$ , sondern  $(\text{SiH}_2)_2\text{O}$  bildet. —  $(\text{SiH}_2)_2\text{O}$  einerseits,  $\text{SiH}_2(\text{NH}_2)$ ,  $(\text{SiH}_2)_2\text{NH}$  und  $(\text{SiH}_2)_2\text{N}$  anderseits sind sehr leichtflüchtige Stoffe. — Wie die Polymerisation des  $\text{SiH}_2(\text{O})$  zu  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  von den monomer beständigen, flüchtigen oxydischen Verbindungen hinüberleitet ins Gebiet der kieselsäure-ähnlichen sauerstoff-reicherem ( $[\text{SiH}(\text{O})]_x\text{O}$ ) und ( $\text{SiO}_2$ ), so schlägt die entsprechende Polymerisation des  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  zu  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  eine Brücke von den monomeren, flüchtigen Aminen  $\text{SiH}_2(\text{NH}_2)$ ,  $(\text{SiH}_2)_2\text{NH}$ ,  $(\text{SiH}_2)_2\text{N}$  zu den eingangs erwähnten, bisher allein bekannten nichtflüchtigen Stickstoffverbindungen  $(\text{SiN}_2\text{H}_2)_x$ ,  $(\text{SiHN})_x$  usw. Hier wie dort zeigt sich die auffallende Neigung zur Polymerisation, sobald die Moleküle ärmer an (mit Si verbundenem) H werden.

Bemerkenswert ist das Verhalten der beschriebenen N-Verbindungen gegenüber  $\text{HCl}$ -Gas. Es erfolgt keine Anlagerung von  $\text{HCl}$ , keine Salzbildung, sondern Rückbildung der Chloride. Schon bei Zimmertemperatur vollziehen sich die Reaktionen:

1.  $\text{SiH}_2(\text{NH}_2) + 2\text{HCl} = \text{SiH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,
2.  $(\text{SiH}_2)_2\text{NH} + 3\text{HCl} = 2\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,
3.  $(\text{SiH}_2)_2\text{N} + 4\text{HCl} = 3\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,
4.  $\text{SiH}_2(\text{NH}) + 3\text{HCl} = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Die Reaktionen 1—3 verlaufen glatt und quantitativ; Reaktion 4, bei welcher  $\text{HCl}$  auf das polymere, feste (von der Darstellung her noch mit viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischte)  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  einwirken muß, viel langsamer und unter allerlei Zwischen- und Nebenreaktionen.

Die leichte Ersetzbarkeit der Bindung Si-N durch Si-Halogen ist in der Silicium-Chemie eine allgemeine Erscheinung<sup>2)</sup>. Auch  $(\text{SiHN})_x$  bildet, wie schon erwähnt, allerdings erst in der Hitze, mit  $\text{HCl}$  wieder  $\text{SiHCl}_3$  zurück. Mit  $\text{HJ}$  entsteht daraus  $\text{SiHJ}_3$ . Es ist kaum

<sup>1)</sup> B. 52, 1851 [1919].

<sup>2)</sup> Sie findet sich auch bei den substituierten  $\text{NH}_3$ -Abkömmlingen wieder:  $\text{Si}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_4$  gibt mit  $\text{HCl}$   $\text{SiCl}_4$ ;  $\text{SiH}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_3$  mit  $\text{HJ}$   $\text{SiHJ}_3$  u. dergl. Merkwürdig ist, daß nach Blix und Wirbelauer [B. 36, 4220 [1903]] aus  $[\text{Si}(\text{NH})_2]_x$  und  $\text{HCl}$  eine salzartige Verbindung  $\text{SiN}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$  entsteht. Die Reaktion ist allerdings nur flüchtig untersucht worden. — Eine ähnliche Borverbindung,  $\text{B}_2(\text{NH})_3$ , addiert  $\text{HCl}$  zu  $\text{B}_2(\text{NH})_3 \cdot 3\text{HCl}$  (Stock und Blix, B. 34, 3045 [1901]).

zweifelhaft, daß man auch aus unseren Stickstoffverbindungen mit HJ die noch unbekannten Jodide  $\text{SiH}_2\text{J}$  und  $\text{SiH}_3\text{J}_2$  gewinnen kann.

$\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$ ,  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  und die entsprechenden C-Verbindungen Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin zeigen neben manchen Ähnlichkeiten charakteristische Verschiedenheiten. Sie alle entstehen leicht aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Im letzteren Falle bilden sich immer alle drei Amine nebeneinander. Bei den Siliciumverbindungen scheint die Bildung des  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  bevorzugt zu sein, auch wenn  $\text{NH}_3$  im Überschuß vorhanden ist; bei  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ -Überschuß tritt nur  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  auf. — Die Si- und die C-Gruppe gleichen sich darin, daß alle drei Amine leichtflüchtige und sich auch untereinander in ihrer Flüchtigkeit ähnelnde<sup>1)</sup> Stoffe sind. Verschieden ist das Verhalten gegenüber HCl. Die Methylverbindungen addieren bekanntlich HCl und gehen in die Salze  $\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{HCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\text{HCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\text{HCl}$  über, denen sich noch das durch Aneinanderlagerung von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  entstehende  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  anschließt. Diese Salze spalten erst beim Erhitzen  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ab:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\text{HCl} = (\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{Cl}$  usw. Dagegen bilden die Monosilyl-Abkömmlinge keine Salze, weder mit HCl noch mit weiterem  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , sondern reagieren schon bei Zimmertemperatur mit HCl unter Entstehung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und quantitativer Rückbildung von  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ . — Ganz abweichend verhält sich  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  insofern, als es unter  $\text{SiH}_4$ -Abspaltung in  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  und dessen Polymere übergeht. — Die Siliciumverbindungen werden durch Wasser unter Bildung von Kieselsäure leicht zersetzt, ein Umstand, welcher ihre chemischen Umsetzungsmöglichkeiten sehr einschränkt.

Die dem  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  entsprechende C-Verbindung ist nicht bekannt. Wo sie entsteht, verwandelt sie sich sogleich unter Polymerisation und  $\text{NH}_3$ -Abgabe in das sog. Hexamethylentetramin  $(\text{CH}_3)_6\text{N}_4$ . Dieses, ein wasserlöslicher, im Vakuum sublimierbarer Stoff, vereinigt sich mit HCl zu dem Salz  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HCl}$ .  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  aber wird durch Wasser zersetzt und gibt mit HCl wieder  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Bemerkenswert ist, daß weder  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  noch  $\text{CH}_2(\text{NH})$  in monomerer Form existieren können. Dieselbe Polymerisationsneigung findet sich bei den entsprechenden O-Verbindungen,  $\text{SiH}_2(\text{O})$ , dem Prosiloxan, und  $\text{CH}_2(\text{O})$ , dem Formaldehyd, wieder. Die weiteren Sauerstoff-Substitutionsprodukte aber verhalten sich verschieden:  $\text{SiH}(\text{OH})_3$ <sup>2)</sup> und  $\text{Si}(\text{OH})_4$ <sup>3)</sup> sowohl wie  $\text{SiHN}$  und Siliciumstickstoff polymerisieren sich ebenfalls stark;  $\text{CH}(\text{OH})_3$ <sup>4)</sup> und  $\text{C}(\text{OH})_4$ <sup>5)</sup> einerseits, CHN und Kohlenstoffnitrid<sup>6)</sup> anderseits sind in niedrigmolekularen, flüch-

<sup>1)</sup> Sdp. des  $\text{CH}_3(\text{NH}_2)$ : — 7°, des  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ : + 7°, des  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ : + 3.5°.

<sup>2)</sup> bzw.  $[\text{SiH}(\text{O})]_x\text{O}$ , in welches es übergeht. <sup>3)</sup> bzw.  $(\text{SiO}_2)_x$ .

<sup>4)</sup> bzw.  $\text{CH}(\text{O})(\text{OH})$ , Ameisensäure. <sup>5)</sup> bzw.  $\text{CO}_2$ . <sup>6)</sup>  $\text{C}_2\text{N}_2$  usw.

tigen Formen beständig. Man erkennt darin die übereinstimmende Wirkung noch unbekannter Ursachen.

Wir hätten unsere Untersuchungen gern in mancher Hinsicht ergänzt. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung der Ausgangsstoffe und die Umständlichkeit und Kostspieligkeit der Versuche steckten uns leider engere Grenzen, als wir wünschten. Immerhin zeigten auch die vorliegenden Ergebnisse wieder deutlich<sup>1)</sup>, wie die Silicium-Chemie ein verschobenes und dabei sehr vereinfachtes Abbild der Kohlenstoff-Chemie ist. Die Gleichheit der Valenzzahlen verursacht eine formale Ähnlichkeit der Verbindungstypen. Der stärker positive Charakter des Si-Atoms, der sich in der überwiegenden Affinität gegenüber negativen Liganden (O, Halogenen usw.) ausdrückt, und die große Neigung vieler Si-Verbindungen, sich zu polymerisieren, berauben die Silicium-Chemie der Harmonie und Vielgestaltigkeit, welche die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zur »organischen« Chemie machen.

### Versuche.

1. Ausgangsmaterial, Arbeitsweise. Die nur in kleinen Mengen zugänglichen, selbstentzündlichen und wasserempfindlichen Stoffe ließen sich nicht anders als nach dem Vakuum-Verfahren<sup>2)</sup> verarbeiten.

Ausgangsmaterial waren je 300 ccm SiH<sub>2</sub>Cl- und SiH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-Gas, in der kürzlich beschriebenen Weise<sup>3)</sup> aus SiH<sub>4</sub> und HCl mit AlCl<sub>3</sub> als Katalysator dargestellt und aufs sorgfältigste gereinigt. Die früher angewendete Trennung von HCl, SiH<sub>2</sub>Cl und SiH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> durch fraktionierte Destillation ist eine äußerst mühselige und zeitraubende Arbeit. Es empfiehlt sich, hier und in ähnlichen Fällen statt der fraktionsierten Destillation die fraktionierte Kondensation zu benutzen, die sich ja auch in der Technik immer weitere Gebiete erobert. Sie erlaubt eine bequemere und wirksamere Trennung von Substanzen, welche sich in ihrer Flüchtigkeit nur wenig unterscheiden. Besonders große Vorteile bietet sie, wie wir vielfach erproben konnten, wenn das zu trennende Substanzgemisch bei der Verflüchtigungstemperatur fest ist. Dann versagt die gewöhnliche Destillation im Hochvakuum, weil dabei selbst recht verschieden flüchtige Stoffe gleichzeitig übergehen. Auch die Destillation unter höherem, den Umständen angepaßtem Druck<sup>4)</sup> liefert weniger befriedigende Ergebnisse als die fraktionierte Kondensation.

<sup>1)</sup> vergl. B. 50, 170 und 1768 [1917]; 52, 1860 [1919].

<sup>2)</sup> B. 53, 751 [1920] und frühere Mitteilungen.

<sup>3)</sup> B. 52, 695 [1919].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 53, 752 [1920].

Diese wird ausgeführt, indem man das Destillationsgut auf einer Temperatur hält, bei welcher es sich im Hochvakuum ganz langsam verflüchtigt, und die Dämpfe mehrere U-Rohr-Vorlagen durchstreichen läßt. Letztere werden durch Kühlbäder so temperiert, daß sich in der ersten Vorlage der wenigstflüchtige, in den folgenden die flüchtigeren Anteile und in der letzten, mit flüssiger Luft gekühlten der Rest der Dämpfe kondensiert, soweit diese nicht unkondensierbare Bestandteile ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  u. dergl.) enthalten. Durch dauernde Verbindung mit einer wirksamen Pumpe (Volmer-Quecksilberdampf-Pumpe) wird dabei ununterbrochen Hochvakuum erhalten.

Für die Isolierung des  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  (Sdp.  $-30^\circ$ ) aus seinem Gemisch mit  $\text{HCl}$  ( $-85^\circ$ ) und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ( $+8^\circ$ ) erwiesen sich folgende Temperaturen als zweckmäßig:  $-130^\circ$  (ganz allmählich ansteigend bis gegen  $-110^\circ$ ) für das Destillationsgut (A),  $-130^\circ$  für die erste Vorlage (B),  $-150^\circ$  für die zweite (C), Temperatur der flüssigen Luft für die letzte Vorlage (D). Es kondensierte sich bei der ersten Destillation in D  $\text{HCl}$  mit ganz wenig (etwa 2%)  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , in C praktisch reines  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , in B ein Gemisch von etwas  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  mit  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ; in A blieb überwiegend  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  zurück.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Arbeitsweise ist, daß sie wenig Mühe und Aufsicht verlangt; man hat nur dafür zu sorgen, daß die Temperatur der Bäder einigermaßen konstant bleibt. Unser Beispiel gibt einen Fingerzeig für die Wahl der Temperaturen bei der Verarbeitung anderer Gemische. Die günstigsten Arbeitsbedingungen müssen in jedem Falle besonders ermittelt werden. Sie hängen u. a. vom relativen Gehalt der Gemische an den Einzelbestandteilen und von der (z. B. durch die Abmessungen der Apparatur und die Leistungsfähigkeit der Pumpe beeinflußten) Verdampfungsgeschwindigkeit ab.

Das  $\text{NH}_3$  wurde aus reinem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Kalk dargestellt, mit  $\text{CaO}$  getrocknet und durch Destillation im Vakuum völlig gereinigt.

Wir hoben die Ausgangsgase  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  in Behältern auf, welche mit Manometern und Kondensationsrohren versehen waren und durch Schwimmerventile mit der Vakuum-Apparatur in Verbindung standen, so daß die Entnahme bestimmter Gasmengen keine Schwierigkeiten machte.  $\text{HCl}$  wurde aus der Quecksilberwanne mittels poröser Ventile in die Apparatur übergeführt. Die genaue Messung der Gasvolumina erfolgte entweder im Meßrohr in der Quecksilberwanne oder im Meßkolben der Vakuum-Apparatur durch Druckmessung. Alle Gasvolumina sind auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck reduziert. Im Folgenden werden gelegentlich auch die Mengen von Stoffen, welche keine Gase sind oder sich überhaupt nicht vergasen lassen, als Gasvolumina ( $0^\circ$ , 760 mm) angegeben werden. Diese Art

der Berechnung erleichtert den Überblick über den Reaktionsverlauf, die Ausbeuten usw. bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind.

Es seien hier von vielen Versuchen nur einige besonders charakteristische beschrieben. Die Reaktionsprodukte wurden, wo Zweifel bestehen konnten, immer auf Einheitlichkeit und Reinheit durch Tensionsmessungen und Analysen geprüft; Wasserstoff z. B. gefunkt und mit Sauerstoff verpufft;  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  erst mit Wasser (Volumenrückgang auf die Hälfte infolge Bildung von  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ), dann mit Natronlauge (Entwicklung des dreifachen Volumens  $\text{H}_2 : \text{SiH}_3\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{HCl} + 3 \text{H}_2$ ) behandelt;  $\text{Cl}^-$ , Si-Bestimmung in der alkalischen Lösung; u. dergl. Derartiges wird nicht besonders erwähnt werden.

Die Gasreaktionen vollzogen sich in geräumigen zylindrischen (bei den meisten Versuchen etwa 700 ccm fassenden), mit Manometern verbundenen, während der Reaktion durch Berieseln mit Wasser gekühlten Gefäßen. Im allgemeinen gaben wir in diese zuerst das Chlorid und ließen das (in einem benachbarten kleinen Rohr kondensierte)  $\text{NH}_3$  durch ein Schwimmerventil als Gas hinzuströmen. Das kondensierte  $\text{NH}_3$  wurde dabei so temperiert, daß sein Dampfdruck den im großen Reaktionsgefäß herrschenden Druck um ein Geringes übertraf. Den letzten Rest  $\text{NH}_3$  brachten wir quantitativ in das Reaktionsgefäß, indem wir dessen gasförmigen Inhalt vorübergehend durch Kühlen mit flüssiger Luft kondensierten. Wasserstoff trat bei den Reaktionen gewöhnlich nicht auf.

Etwas anders mußten wir bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{SiH}_3\text{Cl}_2$  verfahren. Die augenblickliche Entstehung des festen  $[\text{SiH}_3(\text{NH})_2]$  bewirkte nämlich hier, daß das  $\text{SiH}_3\text{Cl}_2$  zu dem kondensierten  $\text{NH}_3$  gesaugt wurde und daß sich die Reaktionsprodukte auch in dem  $\text{NH}_3$ -Kondensations-Rohr niederschlugen, was die weitere Behandlung erschwerte. Wir gingen deshalb zu folgender Arbeitsweise über: Die abgemessene  $\text{NH}_3$ -Menge wurde in einem dem mit  $\text{SiH}_3\text{Cl}_2$  gefüllten Reaktionsgefäß (I) benachbarten Gefäß (II) vollständig vergast. Das Volumen von II war so gewählt, daß der Gasdruck in beiden Gefäßen etwa gleich groß war, damit sich das I und II trennende Schwimmerventil öffnen ließ. Sobald wir dieses Ventil öffneten, strömte das  $\text{NH}_3$  aus II stürmisch nach I. Den schließlich noch in II verbleibenden Rest  $\text{NH}_3$  brachten wir nach I hinein, indem wir den unteren Teil von I vorübergehend mit flüssiger Luft kühlten.

## 2. $\text{SiH}_3\text{Cl}$ im Überschuß und $\text{NH}_3$ ; Isolierung und Eigenschaften des $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ .

Wir beschreiben diesen ersten Versuch ausführlicher, um die Einzelheiten der Arbeitsweise zu veranschaulichen.

102.7 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  wurden in einem Gefäß von 760 ccm Inhalt mit 130.4 ccm  $\text{NH}_3$  zur Reaktion gebracht, d. i. ein Überschuß von etwa 5 %  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ; denn für die verwendete  $\text{NH}_3$ -Menge berechneten sich nach der Gleichung  $3 \text{SiH}_3\text{Cl} + 4 \text{NH}_3 = (\text{SiH}_3)_3\text{N} + 3 \text{NH}_4\text{Cl}$  nur

97.8 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ . Es schied sich sofort ein fester Niederschlag,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aus. Das (aus dem Manometerstand abgeleitete) Gasvolumen betrug unmittelbar nach dem Zusammenbringen der Gase, einmaligem Kondensieren in flüssiger Luft und Wiederverdampfen 43.3 ccm, nach 1 Stde. 42.3 ccm, nach 3 Stdn. 39.4 ccm, nach 20 Stdn. 37.8 ccm, nach 3 Tagen 37.7 ccm. Es entsprach jetzt genau der obigen Reaktionsgleichung, welche als Gasrest  $\frac{97.8}{3}$  ccm  $(\text{SiH}_3)_3\text{N} + (102.7 - 97.8)$  ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl} = 37.5$  ccm voraussehen ließ. Der langsame Volumenrückgang zeigte, daß die Beendigung der Reaktion zwischen den schließlich sehr verdünnten Gasen  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  viel Zeit brauchte. Der Volumen-Endwert bewies schon, daß hier  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  entstanden sein mußte. Hätte sich  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  oder  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$ , ganz oder nebenher, gebildet, so wären die Volumenverhältnisse erheblich andere gewesen. Z. B. hätte bei Entstehung von  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  nach der Gleichung  $2 \text{SiH}_3\text{Cl} + 3 \text{NH}_3 = (\text{SiH}_3)_2\text{NH} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  ein Gasrest von  $\frac{130.4}{3}$  ccm  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH} + (102.7 - \frac{130.4 \cdot 2}{3})$  ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl} = 59.2$  ccm bleiben müssen. Für Bildung von  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$  berechneten sich 102.7 ccm.

Wir brachten nun die flüchtigen Reaktionsprodukte zur weiteren Untersuchung in die Vakuum-Apparatur. Wasserstoff hatte sich nicht gebildet. Der feste Rückstand im Reaktionsgefäß war praktisch reines  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>1)</sup>.

Ersichtlich bestanden die Fraktionen 3–10 aus einem fast einheitlichen Stoff ( $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ ) von der  $-21^\circ$ -Tension 37 mm. Die Fraktionen 1 und 2 waren im wesentlichen  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ . Dies wurde durch die Analyse bestätigt. Wir vereinigten die beiden Fraktionen und pumpten sie gasförmig ab: 5.81 ccm; mit 30-proz. Natronlauge entstanden 20.74 ccm  $\text{H}_2$ , d. h. die Volumenvermehrung betrug 1:3.6 (ber. für  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  1:3, für  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  1:9); die Lösung lieferte 0.0333 g  $\text{AgCl}$  entsprechend 0.00082 g  $\text{Cl} = 5.2$  ccm  $\text{Cl}(\text{Gas})$ . Das Gas hatte also 5.2 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und 0.6 ccm  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  enthalten. Das mit Natronlauge entwickelte  $\text{H}_2$ -Volumen berechnete sich für diese

<sup>1)</sup> Hier nicht weiter untersucht. Bei einem anderen ähnlichen Versuch (47.5 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ; 54.9 ccm  $\text{NH}_3$ ) erhielten wir bei der Analyse des festen (mit Natronlauge aufgenommenen) Rückstandes 0.2581 g  $\text{AgCl}$  entsprechend 0.06385 g  $\text{Cl} = 40.4$  ccm  $\text{Cl}(\text{Gas})$  und 0.00055 g  $\text{SiO}_2$  entsprechend 0.26 mg  $\text{Si} = 0.2$  ccm  $\text{Si}(\text{Gas})$ . D. h. der Rückstand war praktisch Si-frei; unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung  $3 \text{SiH}_3\text{Cl} + 4 \text{NH}_3 = (\text{SiH}_3)_3\text{N} + 3 \text{NH}_4\text{Cl}$  berechnete sich sein Cl-Gehalt zu  $\frac{54.9 \cdot 3}{4} = 41.1$  ccm  $\text{Cl}(\text{Gas})$ , in Übereinstimmung mit der analytisch gefundenen Cl-Menge.

Mischung zu  $3 \cdot 5.2 \text{ ccm} + 9 \cdot 0.6 \text{ ccm} = 21.0 \text{ ccm}$  (gef. 20.74 ccm). Die 5.2 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  entsprachen der Erwartung; denn wir hatten einen Überschuß von 4.9 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  angewendet.

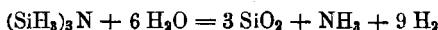
Orientierende Fraktionierung des Flüchtigen:

Fraktion	Badtemperatur	Destilla- tionsdauer	Volumen des Destillats (flüssig)	Tension	Bemerkungen
			Min.	ccm	
1.	—130° bis —117°	60	0.02	bei — 70.0° 95 mm	(Tension des $\text{SiH}_3\text{Cl}$ bei —70.0° 95 mm, bei —95.0° 14 mm).
2.	—112° » —100°	30	nicht meßbar	» — 95.0° 11½ »	
3.	— 96° » — 92°	15	0.015	» — 21.0° 39.0 »	
4.	— 91° » — 90°	12	0.015	» — 21.0° 39.0 »	
5.	— 89° » — 87°	11	0.02	» — 21.0° 38.2 »	
6.	— 87° » — 85°	11	0.05	» — 21.0° 38.0 »	
7.	— 97° » — 90°	30	0.04	» — 21.0° 37.0 »	
8.	— 90° » — 89°	10	0.08	» — 21.0° 37.0 »	
9.	— 88° »	12	0.02	» — 21.0° 37.0 »	
10.	Zimmertemp.	—	0.02	» — 21.0° 37.0 »	

Wir vereinigten anderseits die obigen (nur noch Spuren  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  enthaltenden) Fraktionen 3—10, unterwarfen die Substanz nochmals der fraktionierten Destillation und bekamen jetzt nach Beseitigung eines kleinen Vorlaufes ganz einheitliches  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ , das wir zu den folgenden Bestimmungen benutzten.

Gasdichte: 277.1 ccm (15.0°; 91.0 mm) = 31.45 ccm (0°; 760 mm) wogen 0.1522 g; Gewicht eines ccm: 4.84 mg (ber. 4.82 mg), Dichte: 53.85 (ber. 53.6), Molekulargewicht: 108.6 (ber. 108.0).

Analytische Untersuchung: 18.35 ccm  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ -Gas wurden an der Vakuum-Apparatur in einem 300-ccm-Reaktionsrohr mit luftfreiem Wasser zusammengebracht. Schon bei tiefer Temperatur setzte eine von Wasserstoff-Entwicklung und Abscheidung fester weißer Stoffe begleitete lebhafte Reaktion ein. Die Gasentwicklung hörte erst nach mehreren Tagen auf. Das  $\text{H}_2$ -Volumen betrug nun 163.5 ccm, d. h. das 8.9-fache des angewandten  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ -Volumens; nach der Hydrolyse-Gleichung:



sollte es das neunfache sein. Zur  $\text{NH}_3$ - und Si-Bestimmung im wäßrigen Rückstand wurde ebenfalls die Vakuum-Apparatur benutzt. Wir destillierten das Wasser und das  $\text{NH}_3$  in ein U-Rohr, destillierten 29.4 ccm reines  $\text{HCl}$ -Gas (entsprechend 13.2 ccm 1/10-Salzsäure) hinzu und titrierten den  $\text{HCl}$ -Überschuß mit Lauge zurück. 5.7 ccm 1/10-NaOH wurden verbraucht. Das bei der Hydrolyse des  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  entstandene  $\text{NH}_3$  hatte also  $18.2 - 5.7 = 7.5$  ccm 1/10-HCl neutralisiert (ber. 8.2 ccm). Der nichtflüchtige Rückstand im Reaktionsrohr wurde in Natronlauge gelöst (eine kleine Menge, die sich außerhalb des Rohres in den zur Vakuum-Apparatur führenden Apparateilen abgeschieden

hatte, blieb unberücksichtigt); die alkalische Lösung war  $\text{NH}_3$ -frei (Neßler-Probe); sie lieferte 0.1430 g  $\text{SiO}_2$ , entspr. 0.0671 g Si = 53.15 ccm »Si (Gas)«. Diese Menge entsprach  $\frac{53.15}{3} = 17.7$  ccm  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ , während 18.3 ccm angewandt waren. Die Analyse, die wir ausführlich geschildert haben, weil sie nach einem neuartigen, in manchen ähnlichen Fällen anwendbaren Verfahren ausgeführt wurde, bestätigte, daß  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  vorlag.

$(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft sofort explosionsartig heftig unter Entstehung weißer und brauner Oxydationsprodukte entzündet. Bei Luftabschluß hält sie sich unverändert; ihre Tension war nach tagelangem Stehen genau die alte.

Schmelzpunkt (an zwei Fraktionen bestimmt): sehr scharf bei I.  $-105.6^\circ$ , II.  $-105.7^\circ$ .

Flüssigkeitsdichte: 0.17 ccm (beim Schmelzpunkt) wogen 0.1522 g;  $D_{10^\circ} = 0.895$ .

Tensionen (bei beiden Fraktionen völlig übereinstimmend):

— 80.0°	— 70.0°	— 65.0°	— 60.0°	— 55.0°	— 50.0°	— 45.0°	— 40.0°
0.1	0.5	1.0	2	3	5	7	10 mm
— 35.0°	— 29.4°	— 24.4°	— 20.4°	— 14.4°	— 11.0°	— 4.2°	0°
14	21	*29	38	52	65	*89	109 mm
+ 5.0°	+ 10.0°	+ 15.0°					
137	*172	212 mm.					

Aus den drei durch \* gekennzeichneten Werten berechnet sich die Tensionsgleichung

$$\log p = - \frac{1956.10}{T} + 1.75 \log T - 0.00830 T + 7.20404;$$

sie ergibt folgende Tensionen für die höheren Temperaturen:

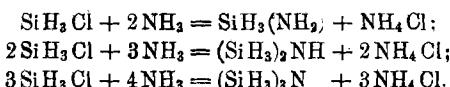
+ 20°	+ 25°	+ 30°	+ 35°	+ 40°	+ 45°	+ 50°	+ 51.7°
260	315	378	450	531	622	722	760 mm.

Der Siedepunkt des  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  liegt also bei  $52^\circ$ .

### 3. $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3$ - Überschuß: $\text{SiH}_3(\text{NH}_3)$ und $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ .

a) Vorversuch im Meßrohr über Quecksilber. 3.1 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und 18.3 ccm  $\text{NH}_3$ ; augenblickliche Reaktion unter Abscheidung fester weißer Substanz; Volumenrückgang auf 15.1 ccm. Gas sofort vom Rückstand getrennt und in anderem Meßrohr mit Wasser und Natronlauge behandelt; das Volumen ging anfangs stark zurück ( $\text{NH}_3$ -Absorption) und vergrößerte sich dann wieder schnell (Hydrolyse der  $\text{SiH}_3$ -Verbindungen); schließlich bestand das Gas aus 9.0 ccm reinem Wasserstoff. Die alkalische Lösung war Cl-frei. Der feste Rückstand löste sich ohne Gasentwicklung in Wasser klar auf:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dieser einfache Versuch bewies, 1. daß das  $\text{NH}_3$  alles  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  zersetzte und sämtliches Cl in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verwandelte, 2. daß die  $\text{SiH}_3$ -Stickstoffverbindungen,

welche dabei entstehen mußten, leichtflüchtig waren und im Gasraum blieben; denn das nichtflüchtige  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthielt davon nichts mehr, und aus dem Gase wurde bei der Behandlung mit Lauge die Wasserstoffmenge erhalten, welche der Hydrolyse des angewandten  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  entsprach, nämlich 9.0 ccm statt der nach der Gleichung  $\text{SiH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{HCl} + 3\text{H}_2$  berechneten 9.3 ccm<sup>1)</sup>. — Der Versuch konnte aber nicht entscheiden, ob sich dabei  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$  oder  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  oder  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  gebildet hatte, weil der zu beobachtende Volumenrückgang trotz der verschiedenen Reaktionsgleichungen in diesen drei Fällen derselbe sein mußte. Die drei Reaktionsgleichungen lauten:



Ein Blick auf die Gleichungen  $6\text{SiH}_3(\text{NH}_2) = 3(\text{SiH}_3)_2\text{NH} + 3\text{NH}_3$ ,  $= 2(\text{SiH}_3)_3\text{N} + 4\text{NH}_3$  macht deutlich, daß das Gasvolumen nach der Reaktion dasselbe sein muß (in unserem Falle ber. 15.2 ccm; gef. 15.1 ccm), unabhängig davon, ob die gleiche Menge Si als  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$ -,  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ - oder  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ -Gas vorliegt.

b) Größerer Versuch in der Vakuum-Apparatur: Etwa 700 ccm fassendes Reaktionsgefäß. 103.3 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und 186.7 ccm  $\text{NH}_3$ . Gasvolumen nach der Reaktion: 84.9 ccm (aus der Druckablesung berechnet); nach den obigen Reaktionsgleichungen berechnet: 83.4 ccm; also praktisch vollständige Übereinstimmung. Beobachtungen beim Kondensieren der Reaktionsgase mit flüssiger Luft und beim Wiederverdampfen zeigten, daß kein  $\text{H}_2$  entstanden, daß kein  $\text{SiH}_4$  vorhanden war und daß die verflüssigten N-haltigen  $\text{SiH}_3$ -Abkömmlinge schon bei niedriger Temperatur schnell und vollständig vergasten, also sehr flüchtig (ersichtlich flüchtiger als  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ ) waren. Etwa  $1\frac{1}{2}$  Stde. nach Beginn des Versuches destillierten wir alles Flüchtige zur weiteren Untersuchung in die Vakuum-Apparatur.

Der Rückstand im Kolben löste sich in Wasser bis auf einen sehr kleinen Rest, welcher erst auf Zusatz von Natronlauge unter schwacher  $\text{H}_2$ -Entwicklung in Lösung ging. Wir bestimmten in je 50 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung Cl,  $\text{NH}_3$  und Si:

$\text{NH}_3$ : 9.9 ccm  $\text{HCl}$  wurden neutralisiert. Im ganzen 103.0 ccm  $\text{NH}_3$  (Gas).

Cl: 0.1305 g AgCl entspr. 0.0323 g Cl. Im ganzen 0.1614 g Cl entspr. 102.0 ccm »Cl (Gas)».

Si: 0.0007 g  $\text{SiO}_2$  entspr. 0.00033 g Si. Im ganzen 0.0016 g Si entspr. 1.8 ccm »Si (Gas)».

<sup>1)</sup> Die für die vollständige Hydrolyse (bis zu Kiesel säure) berechnete  $\text{H}_2$ -Menge bleibt die gleiche, auch wenn aus dem  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  zwischendurch andere  $\text{SiH}_3$ -Verbindungen ( $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$  usw.) entstanden sind.

Die Vergleichung dieser Zahlen mit dem Volumen des angewandten  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  (103.3 ccm) bewies, daß alles Cl des letzteren in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  übergegangen und daß dieses nur durch eine Spur<sup>1)</sup> Si-haltiger Substanz verunreinigt war.

Die abdestillierten flüssigen Reaktionsprodukte enthielten nun schon etwas  $\text{SiH}_4$  und entwickelten, bei  $10^\circ$  (farblose Flüssigkeit) aufgehoben, dauernd  $\text{SiH}_4$  nach. Allmählich schieden sich aus der immer zäher werdenden Flüssigkeit feste weiße Stoffe aus. Wir destillierten von Zeit zu Zeit bei  $-140^\circ$   $\text{SiH}_4$  ab (wobei nur reines  $\text{SiH}_4$  fortging) und erhielten so zuerst 1.4 ccm, nach 24 Stdn. 15.0 ccm, nach weiteren 48 Stdn. 7.5 cm, nach 46 Tagen noch 10.8 ccm, zusammen 34.7 ccm  $\text{SiH}_4$ . Die  $\text{SiH}_4$ -Entwicklung hatte schließlich fast aufgehört. Sie war offenbar dem Zerfall des bei der Reaktion entstandenen  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  im Sinne der Gleichung:



zuzuschreiben<sup>2)</sup>.  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  kondensiert sich, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, zu nicht mehr flüchtigen Polymeren  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ . Der nach Entfernen des  $\text{SiH}_4$  bleibende Rückstand enthielt u. a. diese Polymeren und den Überschuß an  $\text{NH}_3$ , welchen wir angewandt hatten. Wir destillierten aus ihm alles bei  $-100^\circ$  Flüchtige ab (Teil I); hierbei mußte insbesondere das freie  $\text{NH}_3$  entfernt werden. Der bei  $-100^\circ$  nicht übergehende Rest (Teil II) war bei Zimmertemperatur größtenteils fest.

Teil I wurde durch fraktionierte Destillation zerlegt in 4.1 ccm  $\text{SiH}_4$  (bei  $-140^\circ$  herausdestilliert), in 44.1 ccm praktisch reines  $\text{NH}_3$  (bei  $-105^\circ$  abgetrennt; zeigte Tension des  $\text{NH}_3$ : durch  $\text{H}_2\text{O}$  ganz absorbiert, keine  $\text{H}_2$ -Entwicklung; Cl-frei), in 2.9 ccm eines noch  $\text{NH}_3$ -haltigen Gases (bei  $-75^\circ$  destilliert), welches mit Natronlauge 3.85 ccm  $\text{H}_2$  (entsprechend  $\frac{3.85}{3}$  ccm  $\text{SiH}_3\text{N}$ ) gab und demzufolge  $\frac{3.85}{9} = 0.4$  ccm  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  und 2.5 ccm  $\text{N}\text{H}_3$  enthielt, und in einen zähflüssigen Rückstand (ohne meßbare Tension bei Zimmertemperatur; sicherlich  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ ), welcher sich in Natronlauge unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung löste und 0.0176 g  $\text{SiO}_2$  entsprechend 0.0083 g Si = 6.5 ccm  $\text{Si}$  (Gas) lieferte. — Die gefundene Menge freies  $\text{NH}_3$  ( $44.1 + 2.5 = 46.6$  ccm) war um 15 ccm größer, als die Reaktionsgleichung  $2\text{SiH}_3\text{Cl} + 3\text{NH}_3 =$

<sup>1)</sup> Die wirkliche Si-Menge lag sicherlich noch unter dem Analysenwert, da die (aus Si-freiem NaOH in Pt-Gefäßern hergestellte) Natronlauge etwas Si aus dem Glase des Reaktionsgefäßes aufgenommen haben mußte.

<sup>2)</sup> Auf die Amine  $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$  und  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ , die nebenher auftreten oder doch auftreten könnten, ließ sie sich, beim ersten schon im Hinblick auf die nur ein Si-Atom enthaltende Formel, beim letzteren angesichts seiner von uns nachgewiesenen Beständigkeit, nicht zurückführen.

$(SiH_3)_2NH + 2 NH_4Cl$  erwarten ließ [186.7 ccm (angewandtes  $NH_3$ ) — 155.0 ccm  $\frac{3}{2} \times$  angewandtes  $SiH_3Cl$ -Volumen, = 31.7 ccm]. Dies zeigte, daß sich auch  $(SiH_3)_3N$  gebildet haben mußte [ $(SiH_3)_2NH \rightarrow (SiH_3)_3N + NH_3$ ]

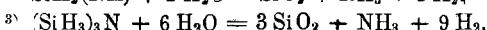
Teil II behandelten wir in dem Rohr der Vakuum-Apparatur, in welchem er entstanden war, mit Natronlauge<sup>1)</sup>. Er löste sich unter Freiwerden von 128.0 ccm Wasserstoff. Die Lösung wurde auf 250 ccm gebracht. In je 100 ccm fanden wir 11.1 mg  $NH_3$  = 14.6 ccm  $NH_3$  (Gas) (6.52 ccm  $\frac{1}{10}HCl$  waren neutralisiert) und 0.0267 g Si = 21.1 ccm »Si (Gas)« (0.0568 g  $SiO_2$  gewogen). Auf das Ganze umgerechnet: 36.5 ccm  $NH_3$  (Gas) und 52.8 ccm Si (Gas)«. — Diese Analysenzahlen standen in Einklang mit der Annahme, daß Teil II ein Gemisch von  $[SiH_2(NH)]_x$  (aus  $(SiH_3)_2NH$  durch  $SiH_4$ -Abspaltung entstanden, und  $(SiH_3)_3N$  (ebenfalls aus  $(SiH_3)_2NH$ , aber durch  $NH_3$ -Abspaltung, entstanden, gewesen war. Für ein Gemisch von (alles als »Normalgas« berechnet) 29 ccm » $SiH_2(NH)$ « und 8 ccm » $(SiH_3)_3N$ « berechnete sich der Si-Gehalt zu  $29 + 8 \cdot 8 = 53$  ccm (gef. 53 ccm), der N-Gehalt zu  $29 + 8 = 37$  ccm (gef.  $36\frac{1}{2}$  ccm), die mit Natronlauge entwickelte  $H_2$ -Menge zu  $\frac{2 \cdot 29}{2} + 9 \cdot 8 = 130$  ccm (gef. 128 ccm). Hiermit stimmte auch die insgesamt gefundene  $SiH_4$ -Menge (34.7 + 4.1 = 38.8 ccm) bestens überein: Nahm man nämlich an, daß aus dem anfangs vorhandenen  $SiH_3Cl$  (108 ccm) schließlich 8 ccm » $(SiH_3)_3N$ « (entsprechend  $8 \cdot 3 = 24$  ccm  $SiH_3Cl$ ) entstanden waren und daß der Rest über  $(SiH_3)_2NH$  nach der Gleichung  $(SiH_3)_2NH = SiH_2(NH) + SiH_4$  in [ $SiH_2(NH)]_x$  und  $SiH_4$  übergegangen war, so mußten  $103 - 24 = 39\frac{1}{2}$  ccm  $SiH_4$  gebildet sein, während wir 39 ccm gefunden hatten.

Daß uns von den Reaktionsprodukten nichts Wesentliches entgangen war<sup>2)</sup>, bewies die folgende Bilanz dieses Versuches (alles wieder in ccm »Normalgas«):

Si. Wiedergefunden: im $NH_4Cl$ des Reaktionsgefäßes . . . . .	1.3 ccm
als $SiH_4$ . . . . .	38.8 *
in »Teil I«, gemischt mit $NH_3$ . . . . .	1.3 *
im nichtflüchtigen Rest von »Teil I« (als $[SiH_2(NH)]_x$ )	6.5 *
in »Teil II« (als 29 ccm $[SiH_2(NH)]_x$ und 8 ccm $(SiH_3)_3N$ )	52.8 *
zusammen	100.7 ccm.

Angewandt waren 103.3 ccm. Die fehlenden 2.6 ccm waren vergl. Anmerkung<sup>3)</sup> auf Rechnung des polymeren  $[SiH_2(NH)]_x$  zu setzen, welches sich

<sup>1)</sup> Kühlen in flüssiger Luft; Einlassen trocknen Sticksstoffs; Anschmelzen eines Tropftrichters, Wiederevakuieren; Erwärmen auf Zimmertemperatur; Zugeben von 4 ccm 10-proz. Natronlauge durch den Trichter.



<sup>4)</sup> Nur etwas Si ging verloren, weil sich alle Apparateile, welche mit  $(SiH_3)_2NH$ -Dampf in Berührung kamen, mit einem Hauch von  $[SiH_2(NH)]_x$  überzogen hatten. Dies war beim späteren Reinigen mit Natronlauge an der Bildung von Wasserstoffperlen zu erkennen.

auf der ganzen Innenfläche der Apparatur niedergeschlagen hatte. Berücksichtigte man dies, so fand man das Volumen des insgesamt gebildeten  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  zu  $29 + 6\frac{1}{2} + 2\frac{1}{2} = 38$  ccm, d. h. gleich demjenigen des entstandenen  $\text{SiH}_4$ , wie es die Gleichung  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH} = \text{SiH}_2(\text{NH}) + \text{SiH}_4$  verlangte.

Cl. Wiedergefunden: als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Reaktionsgefäß 102.0 ccm; angewandt 103.3 ccm. Also befriedigende Übereinstimmung.

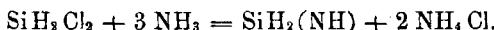
N. Wiedergefunden: im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Reaktionsgefäß . . . . . 103.0 ccm  
 als reines  $\text{NH}_3$  in »Teil I« . . . . . 44.1 »  
 als  $\text{NH}_3$ , gemischt mit  $\text{SiH}_3$ -Verbindung, in »Teil I« 2.5 »  
 als  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  und  $(\text{SiH}_3)_2\text{N}$  in »Teil II« . . . . . 36.5 »  
 zusammen 186.1 ccm.

Angewandt waren 186.7 ccm. Also auch hier so gute Übereinstimmung, wie man sie nur erwarten konnte.

Dieser Versuch bewies wieder, wie genau sich der Verlauf einer solchen Reaktion trotz kleiner Substanzmengen (nur 0.31 g  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ) mit Hilfe des Vakuum-Verfahrens verfolgen läßt.

#### 4. $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ und $\text{NH}_3$ : $\text{SiH}_2(\text{NH})$ .

Die beiden Gase reagierten nach der Gleichung:



$\text{SiH}_2(\text{NH})$  polymerisierte sich sofort zu festem, weißem, nichtflüchtigem  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ . Zwischenreaktionen, wie z. B.  $\text{SiH}_2(\text{NH}) + \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 = \text{SiH}_2:\text{N} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , waren wahrscheinlich. Das sich sofort an den Gefäßwandungen als zusammenhängende Schicht niederschlagende Gemisch von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  schloß solche Zwischenprodukte ein und hinderte sie, weiter mit  $\text{NH}_3$  zu reagieren. Der  $\text{NH}_3$ -Verbrauch blieb darum etwas hinter dem theoretischen Werte zurück.

a) Vorversuch über Quecksilber. Zu 9.4 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  fügten wir portionsweise 28.3 ccm  $\text{NH}_3$  (ber.  $3 \cdot 9.4 = 28.2$  ccm). Das Gasvolumen ging vorübergehend fast auf Null zurück; nach Zugeben des gesamten  $\text{NH}_3$  war es 3.3 ccm.

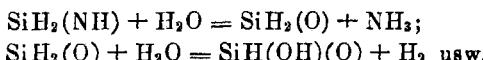
b) Größere Versuche in der Vakuum-Apparatur. 52.8 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und 217.5 ccm  $\text{NH}_3$  im 750-ccm-Gefäß. Nach einstätigem Stehen wurden 65.6 ccm Gas abgepumpt. Dieses bestand fast ganz aus  $\text{NH}_3$ ; 8.6 ccm wurden durch Wasser augenblicklich bis auf 0.2 ccm absorbiert; auf Zusatz von Natronlauge entstanden 0.5 ccm  $\text{H}_2$  (entsprechend 0.1 ccm  $\text{SiH}_4$ <sup>1)</sup> oder 0.2 ccm  $\text{SiH}_2$ -Verbindung); die alka-

<sup>1)</sup> Das Verhalten des Gases beim Kondensieren und Destillieren sprach dafür, daß es Spuren des schwer kondensierbaren  $\text{SiH}_4$  enthielt. Es scheinen bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  verschiedene, aber durchweg geringfügige Nebenreaktionen aufzutreten. Sie bewirkten hier auch die Bildung kleiner Mengen (Größenordnung: wenige Zehntel ccm) Wasserstoff.

lische Lösung gab ganz schwache Cl-Reaktion. Sah man von den Beimengungen ab und setzte man die 65.6 ccm als  $\text{NH}_3$  in Rechnung, so waren  $217.5 - 65.6 = 151.9$  ccm  $\text{NH}_3$  im Reaktionsgefäß gebunden worden. Aus der Reaktionsgleichung und der  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Menge berechneten sich  $52.8 \cdot 3 = 158.4$  ccm. Bei 9-tägigem Stehen im Hochvakuum gab der feste Rückstand, der hiernach im wesentlichen nur ein Gemenge von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  sein konnte, kein Gas mehr ab.

Bei einem anderen Versuche blieben von 50.9 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und 211.8 ccm  $\text{NH}_3$  62.0 ccm  $\text{NH}_3$  unverändert (ber. 59.1 ccm). Diesmal enthielt das  $\text{NH}_3$  weniger als 1% Si-haltige Beimengung<sup>1)</sup>.

Durch Wasser ließ sich das polymere  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  nicht isolieren. Wir behandelten den Rückstand im Kolben mit Wasser, wobei das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Lösung ging, filtrierten das Ungelöste möglichst schnell ab und trockneten es über Phosphorpentoxid im Hochvakuum. Eine Analyse des (Cl-freien) Präparats (gef. in 22.7 mg 11.0 mg Si, in 25.2 mg 2.7 mg  $\text{NH}_3$ ) ergab, daß es schon sehr stark hydrolysiert war:



Extraktion mit wasserfreiem verflüssigtem  $\text{NH}_3$  würde wohl eine einwandfreie Trennung des  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  vom (leicht  $\text{NH}_3$ -löslichen)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gestatten. Wir haben uns nicht damit aufgehalten, weil die übrigen Ergebnisse unzweifelhaft dartaten, daß die Reaktion zwischen  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_3$  nach der angegebenen Gleichung verlief.

**Molekulargewichtsbestimmung.** Brachte man  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_3$  (Überschuß von etwa 5%) in Benzollösung zusammen, so schied sich (suspendiert bleibendes)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus. Die nun Cl-freie Lösung enthielt das  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ ; sie entwickelte mit Natronlauge  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$ , aus dessen Volumen der Gehalt an  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  leicht zu berechnen war. Darauf ließ sich eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung gründen, wenn man dafür sorgte, daß die Lösung nur  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ , aber kein freies  $\text{NH}_3$  mehr enthielt. Dies war durch Durchblasen von Wasserstoff zu erreichen.

Wir benutzten über Natrium getrocknetes »Benzol zur Molekulargewichts-Bestimmung« Kahlbaum. Benzol löst bei Zimmertemperatur das 5—6-fache seines Volumens  $\text{NH}_3$ -Gas<sup>2)</sup>. Das  $\text{NH}_3$  wird leicht wieder abgegeben. Wir leiteten mit flüssiger Luft getrockneten, mit Benzoldampf gesättigten Wasserstoff (2—3 Blasen in der Sekunde) durch die Lösung. Der entweichende Wasserstoff roch anfangs stark nach  $\text{NH}_3$ . Nach 25 Min. bläute er rotes

<sup>1)</sup> Wasserstoff aus 12.1 ccm Gas und Natronlauge: 0.3 ccm.

<sup>2)</sup> Die Gefrierpunktserniedrigung entspricht der einfachen Formel  $\text{NH}_3$ ; vergl. Stock und Zeidler, B. 54, 541 [1921].

Lackmuspapier nicht mehr. Nach weiteren 10 Min. unterbrachen wir das Einleiten. Der Gefrierpunkt des Benzols stimmte jetzt auf  $2/100^0$  mit dem ursprünglichen überein.  $\text{NH}_3$  ließ sich so also quantitativ entfernen.

Wir lösten nun 49.2 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in etwa 20 ccm Benzol und fügten 159.6 ccm  $\text{NH}_3$  (ber. 147.6 ccm) hinzu, filtrierten das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Platin-Gooch-Tiegel ab, behandelten das völlig klare Filtrat, wie oben angegeben, mit Wasserstoff, bis dieser keine  $\text{NH}_3$ -Reaktion mehr gab, und bestimmten den Gefrierpunkt; Erniedrigung:  $0.042^0$ . Zur Ermittlung des  $[\text{SiH}_2(\text{NH})_x]$ -Gehaltes wurden genau gemessene Volumina der Lösung über Quecksilber im Meßrohr mit 10 proz. Natronlauge zersetzt: I.  $5.6 \text{ ccm} = 4.89 \text{ g Lösung}$  ergaben a)  $13.25 \text{ ccm H}_2$  entsprechend  $\frac{13.25}{2} = 6.63 \text{ ccm } \text{SiH}_2(\text{NH})\text{(Gas)}$   $= 13.4 \text{ mg SiH}_2(\text{NH})$  und b)  $0.0177 \text{ g SiO}_2$  entsprechend  $0.0083 \text{ g Si}$  und  $13.3 \text{ mg SiH}_2(\text{NH})$ . II.  $5.2 \text{ ccm} = 4.54 \text{ g Lösung}$  ergaben  $12.90 \text{ ccm H}_2$  entsprechend  $13.0 \text{ mg SiH}_2(\text{NH})$ . Diesmal bestimmten wir das bei der Hydrolyse entstandene  $\text{NH}_3$  durch Destillieren, Auffangen in überschüssiger Salzsäure und Zurücktitrieren der letzteren. Vom Analysenresultat war wegen der kleinen Menge der neutralisierten Säure ( $2.4 \text{ ccm } 1/10\text{-HCl}$ ; ber.  $2.88 \text{ ccm}$ ) keine große Genauigkeit zu erwarten; trotzdem zeigte es hinreichend, daß die gelöste Verbindung  $[\text{SiH}_2(\text{NH})_x]$  war.

Aus den einzelnen analytischen Daten berechneten sich für das gelöste  $[\text{SiH}_2(\text{NH})_x]$  folgende Molekulargewichte (M) und Polymerisationsfaktoren (x):

	I a.	I b.	II.	
M	334	334	350	(ber. f. $[\text{SiH}_2(\text{NH})_1]$ : 45.3)
x	7.4	7.4	7.7	

Das Molekulargewicht des in Benzol gelösten  $[\text{SiH}_2(\text{NH})_x]$  war also das 7—8-fache des der einfachen Formel entsprechenden<sup>1)</sup>.  $\text{SiH}_2(\text{NH})$  übertrifft an Polymerisationsneigung noch das  $\text{SiH}_2(\text{O})$ , welches unter denselben Bedingungen, aus  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in Benzollösung dargestellt, nur 6-fach polymerisierte Moleküle aufweist<sup>2)</sup>.

Die benzolische Lösung des  $[\text{SiH}_2(\text{NH})_x]$  wurde durch Wasser schnell zersetzt. Sie reduzierte schon in der Kälte Silber- und Kupfersalzlösungen. Nach Abdunsten des Benzols hinterließ sie das  $[\text{SiH}_2(\text{NH})_x]$  als geruchlosen, zäbflüssigen Rückstand, der nach ein-tägigem Stehen in ein klares, hartes Glas überging, das man erst bemerkte, wenn es beim Kratzen von der Unterlage absplitterte. Von Wasser wurde es schwer benetzt und langsam unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung angegriffen; in Natronlauge löste es sich schnell unter Freiwerden von  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Bemerkenswert war, daß auch die

<sup>1)</sup> Das gefundene war als Mindestwert anzusehen. Alle Fehlerquellen (Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  oder  $[\text{SiH}_2(\text{O})_x]$  im Benzol u. dergl.) verkleinerten das errechnete Molekulargewicht.

<sup>2)</sup> B. 52, 1856 [1919].

Teile des Schälchens, welche nicht unmittelbar mit der Benzollösung in Berührung gekommen waren, mit Natronlauge eine leichte  $\text{H}_2$ -Entwicklung gaben. Es mußte also das zuächst aus der Lösung abgeschiedene Polymere noch etwas flüchtig gewesen sein, so daß sich die Dämpfe an den benachbarten Glasteilen weiter polymerisieren konnten. Alles sprach dafür, daß das feste Polymere noch erheblich stärker polymerisiert war als das ursprünglich im Benzol enthaltene.

5.  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  [ $\text{SiH}_3(\text{NH}_3)$ ],  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ ] und  $\text{HCl}$ ;  
Regenerierung des  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ .

a) 10.9 ccm  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  (Gas) und 45.4 ccm  $\text{HCl}$  wurden im 750-ccm-Gefäß zusammengebracht. Für die Reaktion  $(\text{SiH}_3)_3\text{N} + 4 \text{HCl} = 3 \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$  berechneten sich  $4 \cdot 10.9 = 43.6$  ccm  $\text{HCl}$ . Sofortige Nebelbildung ohne merkliche Erwärmung. Gasvolumen nach der Reaktion: 32.9 ccm (nach der Gleichung ber. 34.4 ccm). Die flüchtigen Reaktionsprodukte lieferten bei der Trennung durch fraktionierte Kondensation ( $-125^\circ \rightarrow -150^\circ \rightarrow$  flüssige Luft) 0.3 ccm reines  $\text{HCl}$  und 33.0 ccm praktisch reines  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  (stimmende Tensionen; 11.0 ccm gaben mit Natronlauge 33.0 ccm, d. i. theoriegemäß das dreifache Volumen  $\text{H}_2$ ). Aus 10.9 ccm  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  (Gas) konnten  $3 \cdot 10.9 = 32.7$  ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  entstehen. Die Rückverwandlung von  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  in  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  verlief also schon bei Zimmertemperatur und in großer Verdünnung quantitativ. Eine Anlagerung von  $\text{HCl}$  zu einem Salze nach Art des  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  fand nicht statt.

b) Ganz ähnlich vollzog sich die Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf das aus  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und überschüssigem  $\text{NH}_3$  entstehende  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$  haltige Gas. Wir brachten 9.5 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  mit 18.8 ccm  $\text{NH}_3$  zur Reaktion und gaben zu dem Gas, ohne dieses vom entstandenen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu trennen, 23.3 ccm  $\text{HCl}$ . Das Gasvolumen betrug danach 14.0 ccm, in genauer Übereinstimmung mit der Theorie, welche auf Grund der Gleichungen  $2 \text{SiH}_3\text{Cl} + 3 \text{NH}_3 = (\text{SiH}_3)_2\text{NH} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{SiH}_3)_2\text{NH} + 3 \text{HCl} = 2 \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$  ebenfalls 14.0 ccm<sup>1)</sup> erwarten ließ. Analyse des Restgases: Die Lösung einer Probe in Natronlauge erwies sich bei Prüfung mit Neßlers Reagens als  $\text{NH}_3$ -frei; 12.9 ccm verringerten ihr Volumen in Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 4.5 ccm und entwickelten nach Zugeben von Natronlauge 25.1 ccm  $\text{H}_2$ , entsprechend  $\frac{25.1}{3} = 8.4$  ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , d. i. auf das Ganze umgerechnet 9.1 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , fast genau gleich der  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ -Menge, von welcher wir ausgingen waren. Die Cl-Bestimmung in der alkalischen Lösung der 12.9 ccm Gas ergab 0.0802 g  $\text{AgCl}$  entsprechend 0.0198 g Cl = 12.5 ccm

<sup>1)</sup> Nämlich 9.5 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl} + [23.3 (\text{HCl}) - 18.8 (\text{NH}_3)]$  ccm  $\text{HCl}$ .

»Cl(Gas)«, ebenfalls in Einklang mit der Annahme, daß das Gas ein Gemisch von  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und  $\text{HCl}$  war.

6.  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  und  $\text{HCl}$ ; Regenerierung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

Die Reaktion  $\text{SiH}_2(\text{NH}) + 3 \text{HCl} = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  ging ebenfalls schon bei Zimmertemperatur vorstatten, jedoch langsamer und unvollständiger als bei der Regenerierung des  $\text{SiH}_2\text{Cl}$ .

Für den folgenden Versuch diente uns das  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ , welches wir bei Versuch 4b aus 52.8 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  erhalten hatten. Wir gaben in das Gefäß, in welchem es sich, gemischt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , befand, 119.2 ccm  $\text{HCl}$ . Das Gasvolumen betrug bei der ersten, bald nach dem Einfüllen des  $\text{HCl}$  vorgenommenen Messung 115.6 ccm (also keine augenblickliche  $\text{HCl}$ -Absorption und »Salzbildung«), nach 5 Std. 104.9 ccm und ging im Laufe von 8 Tagen allmählich auf 60 ccm zurück. Die Einwirkung des  $\text{HCl}$  verlief langsam und, wie man deutlich sehen konnte, hauptsächlich an einzelnen Stellen der  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ -Schicht. Diese platzte dort in Splittern ab, die sich am Boden des Gefäßes sammelten (Substanz I); im übrigen veränderte sie sich nicht merklich (Substanz II). Nach dem späteren Öffnen des Kolbens zeigte sich, daß I aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bestand (in  $\text{H}_2\text{O}$  ganz löslich; mit Natronlauge keine  $\text{H}_2$ -Entwicklung), daß II aber noch viel Imid enthielt (großenteils unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ ; mit Natronlauge starke  $\text{H}_2$ -Entwicklung). Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgases ergab 2.3 ccm  $\text{H}_2$ , 35.5 ccm unverändertes  $\text{HCl}$  und 22.9 ccm  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Letzteres hatte fast die richtige Tension, enthielt aber noch Beimengungen<sup>1)</sup>. Offenbar waren Nebenreaktionen aufgetreten, worauf auch die Entstehung von Wasserstoff hindeutete. Immerhin bewies der Versuch (wie auch ein zweiter ähnlich verlaufener) einwandfrei, daß aus  $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$  und  $\text{HCl}$  wieder  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  zurückgebildet wurde.

<sup>1)</sup> Analyse: Angewandt 9.5 ccm. Volumen ging beim Behandeln des Gases mit Wasser auf Null zurück. Mit Natronlauge entstanden 18.4 ccm  $\text{H}_2$ ; Volumenvermehrung 1:1.92 (ber. für  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  1:2). Die alkalische Lösung lieferte 0.1366 g  $\text{AgCl}$  entsprechend 0.0338 g  $\text{Cl} = 10.7$  ccm »Cl(Gas)« (ber. 9.5 ccm).