

Verbindung erwies es sich als zweckmäßig, den anfangs aus Aldehyd und Bisulfidlauge erhaltenen dünnen Krystallbrei mit $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol zu versetzen und einige Zeit stehen zu lassen. Erst dann wird die Abscheidung so gut wie vollständig.

Von den bisher zur praktischen Darstellung des α -Naphthaldehyds hauptsächlich bekannt gewordenen Verfahren¹⁾ kann m. E., was Ausbeute und Einfachheit der Ausführung betrifft, nur die von Gattermann angegebene Umsetzung von *N*-Äthoxymethylen-anilin mit Magnesiumbromnaphthyl, die 45—50% der Theorie liefert, sich mit dem oben angegebenen Verfahren messen. Jedoch ist Äthoxymethylen-anilin gegenwärtig eine so kostbare Substanz, daß seine Verwendung zur Darstellung größerer Mengen Aldehyd ausgeschlossen ist. Dagegen gestattet meine Methode, in zwei Arbeitstagen beliebige Mengen Aldehyd billigst darzustellen.

Von den aliphatischen Alkoholen habe ich bisher nur den *n*-Propylalkohol aus Äthylmagnesiumbromid und Formaldehyd aufgebaut. Hierbei ist es mir noch nicht gelungen, so gute Ausbeuten wie in den beiden beschriebenen Fällen zu erzielen, was z. T. daher rührt, daß neben dem Alkohol auch in größerer Menge Methylenglykol-diäthyläther $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ gebildet wird. Ich bin damit beschäftigt, die Verwendbarkeit der Methode auch in der aliphatischen Reihe auszuarbeiten und zu verbessern.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

91. Alfred Stock und Karl Somieski:

Siliciumwasserstoffe, X.: Stickstoffhaltige Verbindungen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 17. Januar 1921.)

Bisher waren folgende Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und Wasserstoff-Stickstoff beschrieben: $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, SiN_2H_2 (wohl $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$), SiHN , $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ (wohl $\text{NSi} \cdot \text{NH} \cdot \text{SiN}$), Si_3N_4 , Si_2N_3 (?) und SiN (?), alles feste, nichtflüchtige²⁾ Stoffe von unbekannter Molekülgröße. Sicher entspricht die letztere in keinem Falle der einfachen

¹⁾ Bamberger und Lodter, a. a. O.; Gattermann, A. 393, 227; Byron L. West, C. 1920, III 835.

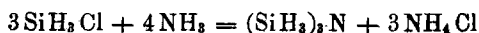
²⁾ Bei der von Ruff und Albert (B. 38, 2222 [1905]) erwähnten »Sublimation« des SiHN (in Mischung mit NH_4Cl) bei 300° unter vermindertem Druck dürfte es sich um keine Verflüchtigung der unzersetzten Verbindung handeln, sondern um vorübergehende Entstehung von SiHCl_3 und Rückverwandlung desselben in SiHN .

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

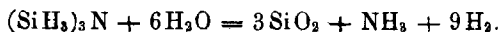
Allein im SiHN ist außer Stickstoff auch Wasserstoff unmittelbar an Silicium gebunden. Diese Verbindung entsteht¹⁾, in wenig einheitlichem Zustande, aus SiHCl_3 und NH_3 ; durch HCl läßt sie sich wieder in SiHCl_3 überführen.

Die Einwirkung von NH_3 auf SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 ²⁾ lieferte uns jetzt Stickstoff-Abkömmlinge des Monosilans, welche die Gruppen SiH_3 und SiH_2 enthielten, darunter auch flüchtige, einfach molekulare Stoffe. Es ergaben sich dabei neue Vergleiche zwischen Silicium- und Kohlenstoff-Chemie.

SiH_3Cl -Gas und NH_3 reagieren bei Zimmertemperatur sofort unter NH_4Cl -Bildung. Am einfachsten verläuft die Reaktion mit überschüssigem SiH_3Cl : es entsteht nach der Gleichung:



quantitativ $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$, Tri-monosilyl-amin, eine vom überschüssigen SiH_3Cl 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 HCl noch SiH_3Cl an. Salze wie $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, 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 HCl kommen wir später zurück.

Bei der Reaktion von SiH_3Cl mit überschüssigem NH_3 sind keine einheitlichen Produkte zu isolieren. Alles Cl geht sofort in NH_4Cl über. Das Si bleibt zunächst in Form flüchtiger Verbindungen im Gasraum. Alsbald aber beginnt eine andauernde Entwicklung von 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 $\text{SiH}_2(\text{NH}_2)$ und $(\text{SiH}_2)_3\text{N}$. $\text{SiH}_2(\text{NH}_2)$ 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:



¹⁾ Ruff und Albert, l. c.

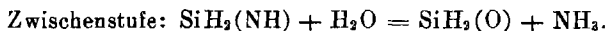
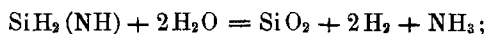
²⁾ B. 52, 695 [1919].

Letzteres ist monomer nicht existenzfähig, sondern kondensiert sich rasch zu hochpolymerem, festem $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$. Außerdem findet, in kleinerem Umfange, eine NH_3 -Abspaltung statt: $\text{SiH}_3(\text{NH}_2) \rightarrow (\text{SiH}_2)_2\text{NH} \rightarrow (\text{SiH}_2)_3\text{N}$. Die Zusammensetzung des außer SiH_4 und NH_3 schließlich gebildeten Rückstandes entspricht einem Gemisch von $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ und $(\text{SiH}_2)_3\text{N}$.

SiH_2Cl_2 und überschüssiges 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 NH_3 . Die Reaktion verläuft hier nicht quantitativ, was größtenteils 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 NH_3 entziehen. Das polymere $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ ist eine kieselsäure-ähnliche, weiße Substanz. Es addiert kein 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 mitentstehendem NH_4Cl durch Wasser zu trennen sucht, nur ein mit $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ und Kieselsäure verunreinigtes Präparat. Durch Extraktion mit flüssigem NH_3 dürfte sich das NH_4Cl entfernen lassen, ohne daß die Stickstoffverbindung angegriffen wird. Daß diese sehr stark polymerisiert sein muß, zeigen die folgenden Beobachtungen: Aus NH_3 und einer benzolischen Lösung von SiH_2Cl_2 erhält man nach Abfiltrieren des NH_4Cl und Verjagen des überschüssigen 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 $\text{H}_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{SiH}_2$. Solche Verbindungen entsprechen den polymeren Siloxanen, $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, zu denen sich das unbestän-

dige monomere $\text{SiH}_2(\text{O})$ kondensiert¹⁾. Überhaupt zeigen die beschriebenen N-Verbindungen manche Ähnlichkeiten mit den von uns früher untersuchten O-Verbindungen. So erinnert der Übergang des primär wohl entstehenden $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$ in $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$, selbst inmitten von überschüssigem NH_3 , daran, daß sich aus SiH_2Cl und überschüssigem Wasser nicht $\text{SiH}_3(\text{OH})$, sondern $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ bildet. — $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ einerseits, $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$, $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ andererseits 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-reicheren $([\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O})_x$ und $(\text{SiO}_2)_x$, 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 $\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$, $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 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 HCl-Gas. Es erfolgt keine Anlagerung von HCl, keine Salzbildung, sondern Rückbildung der Chloride. Schon bei Zimmertemperatur vollziehen sich die Reaktionen:

1. $\text{SiH}_3(\text{NH}_2) + 2\text{HCl} = \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$,
2. $(\text{SiH}_3)_2\text{NH} + 3\text{HCl} = 2\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$,
3. $(\text{SiH}_3)_3\text{N} + 4\text{HCl} = 3\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$,
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 HCl auf das polymere, feste (von der Darstellung her noch mit viel NH_4Cl 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 Erscheinung²⁾. Auch $(\text{SiHN})_x$ bildet, wie schon erwähnt, allerdings erst in der Hitze, mit HCl wieder der SiHCl_3 zurück. Mit HJ entsteht daraus SiHJ_3 . Es ist kaum

¹⁾ B. 52, 1851 [1919].

²⁾ Sie findet sich auch bei den substituierten NH_3 -Abkömmlingen wieder: $\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$ gibt mit HCl SiCl_4 ; $\text{SiH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit HJ SiHJ_3 u. dergl. Merkwürdig ist, daß nach Blix und Wirbelauer [B. 36, 4220 [1903]] aus $[\text{Si}(\text{NH})_2]_x$ und 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 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 SiH_2J und SiH_3J gewinnen kann.

$\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$, $(\text{SiH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{SiH}_2)_3\text{N}$ und die entsprechenden C-Verbindungen Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin zeigen neben manchen Ähnlichkeiten charakteristische Verschiedenheiten. Sie alle entstehen leicht aus NH_3 und SiH_4Cl bzw. CH_3Cl . Im letzteren Falle bilden sich immer alle drei Amine nebeneinander. Bei den Siliciumverbindungen scheint die Bildung des $(\text{SiH}_2)_2\text{NH}$ bevorzugt zu sein, auch wenn NH_3 im Überschuß vorhanden ist; bei SiH_4Cl -Überschuß tritt nur $(\text{SiH}_2)_3\text{N}$ auf. — Die Si- und die C-Gruppe gleichen sich darin, daß alle drei Amine leichtflüchtige und sich auch untereinander in ihrer Flüchtigkeit ähnelnde¹⁾ Stoffe sind. Verschieden ist das Verhalten gegenüber HCl. Die Methylverbindungen addieren bekanntlich HCl und gehen in die Salze $\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{HCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ über, denen sich noch das durch Aneinanderlagerung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und CH_3Cl entstehende $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ anschließt. Diese Salze spalten erst beim Erhitzen CH_3Cl ab: $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl} = (\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{Cl}$ usw. Dagegen bilden die Monosilyl-Abkömmlinge keine Salze, weder mit HCl noch mit weiterem SiH_4Cl , sondern reagieren schon bei Zimmertemperatur mit HCl unter Entstehung von NH_4Cl und quantitativer Rückbildung von SiH_3Cl . — Ganz abweichend endlich verhält sich $(\text{SiH}_2)_2\text{NH}$ insofern, als es unter 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 NH_3 -Abgabe in das sog. Hexamethylenetetramin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Dieses, ein wasserlöslicher, im Vakuum sublimierbarer Stoff, vereinigt sich mit HCl zu dem Salz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$. $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ aber wird durch Wasser zersetzt und gibt mit HCl wieder SiH_2Cl_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: $\text{SiH}(\text{OH})_3$ ²⁾ und $\text{Si}(\text{OH})_4$ ³⁾ sowohl wie SiHN und Siliciumstickstoff polymerisieren sich ebenfalls stark; $\text{CH}(\text{OH})_3$ ⁴⁾ und $\text{C}(\text{OH})_4$ ⁵⁾ einerseits, CHN und Kohlenstoffnitrid⁶⁾ andererseits sind in niedrigmolekularen, flüch-

¹⁾ Sdp. des $\text{CH}_3(\text{NH}_2)$: -7° , des $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: $+7^\circ$, des $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: $+3.5^\circ$.

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

⁴⁾ bzw. $\text{CH}(\text{O})(\text{OH})$, Ameisensäure. ⁵⁾ bzw. CO_2 . ⁶⁾ C_2N_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 ¹⁾, 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 ²⁾ verarbeiten.

Ausgangsmaterial waren je 300 ccm SiH_3Cl - und SiH_2Cl_2 -Gas, in der kürzlich beschriebenen Weise ³⁾ aus SiH_4 und HCl mit AlCl_3 als Katalysator dargestellt und aufs sorgfältigste gereinigt. Die früher angewendete Trennung von HCl , SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 durch fraktionierte Destillation ist eine äußerst mühselige und zeitraubende Arbeit. Es empfiehlt sich, hier und in ähnlichen Fällen statt der fraktionierten 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 Vorzüge 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 ⁴⁾ liefert weniger befriedigende Ergebnisse als die fraktionierte Kondensation.

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

²⁾ B. 53, 751 [1920] und frühere Mitteilungen.

³⁾ B. 52, 695 [1919].

⁴⁾ 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 (CH_4 , SiH_4 u. dergl.) enthalten. Durch dauernde Verbindung mit einer wirksamen Pumpe (Volmer-Quecksilberdampf-Pumpe) wird dabei ununterbrochen Hochvakuum erhalten.

Für die Isolierung des SiH_3Cl (Sdp. -30°) aus seinem Gemisch mit HCl (-85°) und SiH_2Cl_2 ($+8^\circ$) erwiesen sich folgende Temperaturen als zweckmäßig: -130° (ganz allmählich ansteigend bis gegen -110°) für das Destillationsgut (A), 130° für die erste Vorlage (B), -150° für die zweite (C), Temperatur der flüssigen Luft für die letzte Vorlage (D). Es kondensierte sich bei der ersten Destillation in D HCl mit ganz wenig (etwa 2 %) SiH_3Cl , in C praktisch reines SiH_3Cl , in B ein Gemisch von etwas SiH_3Cl mit SiH_2Cl_2 ; in A blieb überwiegend SiH_2Cl_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 beeinflussen) Verdampfungsgeschwindigkeit ab.

Das NH_3 wurde aus reinem NH_4Cl und Kalk dargestellt, mit CaO getrocknet und durch Destillation im Vakuum völlig gereinigt.

Wir hoben die Ausgangsgase SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , 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. 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° 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° , 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; SiH_3Cl erst mit Wasser (Volumenrückgang auf die Hälfte infolge Bildung von $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$), dann mit Natronlauge (Entwicklung des dreifachen Volumens H_2 : $\text{SiH}_3\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{HCl} + 3 \text{H}_2$) behandelt; 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) NH_3 durch ein Schwimmerventil als Gas einzuströmen. Das kondensierte NH_3 wurde dabei so temperiert, daß sein Dampfdruck den im großen Reaktionsgefäß herrschenden Druck um ein Geringes übertraf. Den letzten Rest 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 NH_3 auf SiH_2Cl_2 verfahren. Die augenblickliche Entstehung des festen $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ bewirkte nämlich hier, daß das SiH_2Cl_2 zu dem kondensierten NH_3 gesaugt wurde und daß sich die Reaktionsprodukte auch in dem NH_3 -Kondensations-Rohr niederschlugen, was die weitere Behandlung erschwerte. Wir gingen deshalb zu folgender Arbeitsweise über: Die abgemessene NH_3 -Menge wurde in einem dem mit SiH_2Cl_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 NH_3 aus II stürmisch nach I. Den schließlich noch in II verbleibenden Rest NH_3 brachten wir nach I hinein, indem wir den unteren Teil von I vorübergehend mit flüssiger Luft kühlten.

2. SiH_3Cl im Überschuß und 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 SiH_3Cl wurden in einem Gefäße von 760 ccm Inhalt mit 130.4 ccm NH_3 zur Reaktion gebracht, d. i. ein Überschuß von etwa 5 % SiH_3Cl ; denn für die verwendete 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 SiH_3Cl . Es schied sich sofort ein fester Niederschlag, NH_4Cl , 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 SiH_3Cl und 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 NH_4Cl ¹⁾.

Ersichtlich bestanden die Fraktionen 3—10 aus einem fast einheitlichen Stoff $((\text{SiH}_3)_3\text{N})$ von der — 21°-Tension 37 mm. Die Fraktionen 1 und 2 waren im wesentlichen SiH_3Cl . 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 H_2 , d. h. die Volumenvermehrung betrug 1:3.6 (ber. für SiH_3Cl 1:3, für $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 1:9); die Lösung lieferte 0.0333 g AgCl entsprechend 0.00082 g $\text{Cl} = 5.2$ ccm »Cl (Gas)«. Das Gas hatte also 5.2 ccm SiH_3Cl und 0.6 ccm $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ enthalten. Das mit Natronlauge entwickelte H_2 -Volumen berechnete sich für diese

¹⁾ Hier nicht weiter untersucht. Bei einem anderen ähnlichen Versuch (47.5 ccm SiH_3Cl ; 54.9 ccm NH_3) erhielten wir bei der Analyse des festen (mit Natronlauge aufgenommenen) Rückstandes 0.2581 g AgCl entsprechend 0.06385 g $\text{Cl} = 40.4$ ccm »Cl (Gas)« und 0.00055 g SiO_2 entsprechend 0.26 mg $\text{Si} = 0.2$ ccm »Si (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 »Cl (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 $5.2 \text{ ccm SiH}_3\text{Cl}$ entsprachen der Erwartung; denn wir hatten einen Überschuß von $4.9 \text{ ccm SiH}_3\text{Cl}$ angewendet.

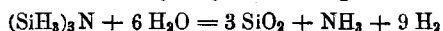
Orientierende Fraktionierung des Flüchtlgen:

| Fraktion | Badtemperatur | Destilla- tionsdauer Min. | Volumen des Destillats (flüssig) ccm | Tension | Bemerkungen |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------------|--|
| 1. | — 130° bis — 117° | 60 | 0.02 | bei — 70.0° 95 mm | (Tension des |
| 2. | — 112° » — 100° | 30 | nicht meßbar | » — 95.0° $11\frac{1}{2}$ » | SiH_3Cl bei — 70.0° |
| 3. | — 96° » — 92° | 15 | 0.015 | » — 21.0° 39.0 » | 95 mm, bei — 95.0° |
| 4. | — 91° » — 90° | 12 | 0.015 | » — 21.0° 39.0 » | 14 mm) |
| 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 | 0.03 | » — 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 SiH_3Cl 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: $18.35 \text{ ccm } (\text{SiH}_3)_3\text{N}$ -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 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 NH_3 - und Si -Bestimmung im wäßrigen Rückstand wurde ebenfalls die Vakuum-Apparatur benutzt. Wir destillierten das Wasser und das NH_3 in ein U-Rohr, destillierten 29.4 ccm reines HCl -Gas (entsprechend $13.2 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Salzsäure}$) hinzu und titrierten den HCl -Überschuß mit Lauge zurück. $5.7 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-NaOH}$ wurden verbraucht. Das bei der Hydrolyse des $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ entstandene NH_3 hatte also $13.2 - 5.7 = 7.5 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-HCl}$ 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 NH_3 -frei (Neßler-Probe); sie lieferte 0.1430 g 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° , II. -105.7° .

Flüssigkeitsdichte: 0.17 ccm (beim Schmelzpunkt) wogen 0.1522 g; $D_{-106^\circ} = 0.895$.

Tensionen (bei beiden Fraktionen völlig übereinstimmend):

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

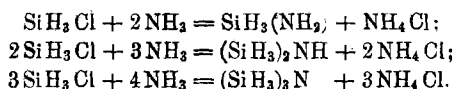
| | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| + 20 ⁰ | + 25 ⁰ | + 30 ⁰ | + 35 ⁰ | + 40 ⁰ | + 45 ⁰ | + 50 ⁰ | + 51.7 ⁰ |
| 260 | 315 | 378 | 450 | 531 | 622 | 722 | 760 mm. |

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

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

a) Vorversuch im Meßrohr über Quecksilber. 3.1 ccm SiH_3Cl und 18.3 ccm 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 (NH_3 -Absorption) und vergrößerte sich dann wieder schnell (Hydrolyse der 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: NH_4Cl . Dieser einfache Versuch bewies, 1. daß das NH_3 alles SiH_3Cl zersetzte und sämtliches Cl in NH_4Cl verwandelte, 2. daß die SiH_3 -Stickstoffverbindungen,

welche dabei entstehen mußten, leichtflüchtig waren und im Gasraum blieben; denn das nichtflüchtige NH_4Cl enthielt davon nichts mehr, und aus dem Gase wurde bei der Behandlung mit Lauge die Wasserstoffmenge erhalten, welche der Hydrolyse des angewandten SiH_3Cl 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 ccm¹⁾. — 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 SiH_3Cl und 186.7 ccm 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 H_2 entstanden, daß kein SiH_4 vorhanden war und daß die verflüssigten N-haltigen 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 $\frac{1}{2}$ Sde. 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 H_2 -Entwicklung in Lösung ging. Wir bestimmten in je 50 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung Cl, NH_3 und Si:

NH_3 : 9.9 ccm n_{10} -HCl wurden neutralisiert. Im ganzen 103.0 ccm 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 SiO_2 entspr. 0.00033 g Si. Im ganzen 0.0016 g Si entspr. 1.3 ccm »Si (Gas)«.

¹⁾ Die für die vollständige Hydrolyse (bis zu Kieselsäure) berechnete H_2 -Menge bleibt die gleiche, auch wenn aus dem SiH_3Cl zwischendurch andere SiH_3 -Verbindungen ($\text{SiH}_3(\text{NH}_2)$ usw.) entstanden sind.

Die Vergleichung dieser Zahlen mit dem Volumen des angewandten SiH_3Cl (103.3 ccm) bewies, daß alles Cl des letzteren in NH_4Cl übergegangen und daß dieses nur durch eine Spur¹⁾ Si-haltiger Substanz verunreinigt war.

Die abdestillierten flüssigen Reaktionsprodukte enthielten nun schon etwas SiH_4 und entwickelten, bei 10° (farblose Flüssigkeit) aufgehoben, dauernd SiH_4 nach. Allmählich schieden sich aus der immer zäher werdenden Flüssigkeit feste weiße Stoffe aus. Wir destillierten von Zeit zu Zeit bei -140° SiH_4 ab (wobei nur reines SiH_4 fortging) und erhielten so zuerst 1.4 ccm, nach 24 Stdn. 15.0 ccm, nach weiteren 48 Stdn. 7.5 ccm, nach 46 Tagen noch 10.8 ccm, zusammen 34.7 ccm SiH_4 . Die 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:



zuzuschreiben²⁾. $\text{SiH}_2(\text{NH})$ kondensiert sich, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, zu nicht mehr flüchtigen Polymeren $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$. Der nach Entfernen des SiH_4 bleibende Rückstand enthielt u. a. diese Polymeren und den Überschuß an NH_3 , welchen wir angewandt hatten. Wir destillierten aus ihm alles bei -100° Flüchtige ab (Teil I); hierbei mußte insbesondere das freie NH_3 entfernt werden. Der bei -100° nicht übergehende Rest (Teil II) war bei Zimmertemperatur größtenteils fest.

Teil I wurde durch fraktionierte Destillation zerlegt in 4.1 ccm SiH_4 (bei -140° herausdestilliert), in 44.1 ccm praktisch reines NH_3 (bei -105° abgetrennt; zeigte Tension des NH_3 : durch H_2O ganz absorbiert, keine H_2 -Entwicklung; Cl-frei), in 2.9 ccm eines noch NH_3 -haltigen Gases (bei -75° destilliert), welches mit Natronlauge 3.85 ccm H_2 (entsprechend $\frac{3.85}{8}$ ccm

» SiH_3 «) gab und demzufolge $\frac{3.85}{9} = 0.4$ ccm $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ und 2.5 ccm NH_3 enthielt, und in einen zähflüssigen Rückstand (ohne meßbare Tension bei Zimmertemperatur; sicherlich $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$), welcher sich in Natronlauge unter H_2 -Entwicklung löste und 0.0176 g SiO_2 entsprechend 0.0083 g Si = 6.5 ccm »Si (Gas)« lieferte. — Die gefundene Menge freies NH_3 ($44.1 + 2.5 = 46.6$ ccm) war um 15 ccm größer, als die Reaktionsgleichung $2\text{SiH}_3\text{Cl} + 3\text{NH}_3 =$

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

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

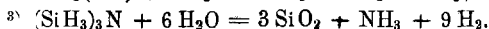
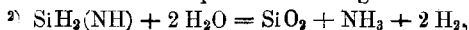
$(\text{SiH}_3)_2\text{NH} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ erwarten ließ [186.7 ccm (angewandtes NH_3) — 155.0 ccm $\frac{3}{2} \times$ angewandtes SiH_3Cl -Volumen, = 31.7 ccm]. Dies zeigte, daß sich auch $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ gebildet haben mußte [$(\text{SiH}_3)_2\text{NH} \rightarrow (\text{SiH}_3)_3\text{N} + \text{NH}_3$]

Teil II behandelten wir in dem Rohr der Vakuum-Apparatur, in welchem er entstanden war, mit Natronlauge¹⁾. 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 $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ (aus $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ durch SiH_4 -Abspaltung entstanden, und $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ (ebenfalls aus $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$, aber durch NH_3 -Abspaltung, entstanden, gewesen war. Für ein Gemisch von (alles als »Normalgas« berechnet) 29 ccm » $\text{SiH}_2(\text{NH})$ « und 8 ccm » $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ « berechnete sich der Si-Gehalt zu $29 + 3 \cdot 8 = 53$ 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 $2 \cdot 29^2) + 9 \cdot 8^3) = 130$ 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 (103 ccm) schließlich 8 ccm » $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ « (entsprechend $8 \cdot 3 = 24$ ccm SiH_3Cl) entstanden waren und daß der Rest über $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ nach der Gleichung $(\text{SiH}_3)_2\text{NH} = \text{SiH}_2(\text{NH}) + \text{SiH}_4$ in $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ und SiH_4 übergegangen war, so mußten $\frac{103 - 24}{2} = 39\frac{1}{2}$ ccm SiH_4 gebildet sein, während wir 39 ccm gefunden hatten. Daß uns von den Reaktionsprodukten nichts Wesentliches entgangen war⁴⁾, 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 $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$) | 6.5 » |
| in »Teil II« (als 29 ccm $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ und 8 ccm $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$) | 52.8 » |
| zusammen | 100.7 ccm. |

Angewandt waren 103.3 ccm. Die fehlenden 2.6 ccm waren vergl. Anmerkung⁴⁾ auf Rechnung des polymeren $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ zu setzen, welches sich

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



⁴⁾ Nur etwas Si ging verloren, weil sich alle Apparateile, welche mit $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ -Dampf in Berührung kamen, mit einem Hauch von $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ 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 SiH_4 , wie es die Gleichung $(\text{SiH}_2)_2\text{NH} = \text{SiH}_2(\text{NH}) + \text{SiH}_4$ verlangte.

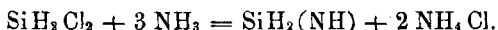
| | | | |
|-----|---|----------------------|-------------------------------------|
| Cl. | Wiedergefunden: als NH_4Cl im Reaktionsgefäß | 102.0 ccm; angewandt | |
| | | 103.3 ccm. | Also befriedigende Übereinstimmung. |
| N. | Wiedergefunden: im NH_4Cl im Reaktionsgefäß | 103.0 ccm | |
| | als reines NH_3 in »Teil I« | 44.1 » | |
| | als NH_3 , gemischt mit SiH_3 -Verbindung, in »Teil I« | 2.5 » | |
| | als $(\text{SiH}_2(\text{NH}))_x$ und $(\text{SiH}_2)_2\text{N}$ in »Teil II« | 36.5 » | |
| | | <u>zusammen</u> | 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 SiH_3Cl) mit Hilfe des Vakuum-Verfahrens verfolgen läßt.

4. SiH_2Cl_2 und 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. $\text{SiH}_2(\text{NH}) + \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 = \text{SiH}_2:\text{N}.\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$, waren wahrscheinlich. Das sich sofort an den Gefäßwandungen als zusammenhängende Schicht niederschlagende Gemisch von NH_4Cl und $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ schloß solche Zwischenprodukte ein und hinderte sie, weiter mit NH_3 zu reagieren. Der NH_3 -Verbrauch blieb darum etwas hinter dem theoretischen Werte zurück.

a) Vorversuch über Quecksilber. Zu 9.4 ccm SiH_2Cl_2 fügten wir portionsweise 28.3 ccm NH_3 (ber. $3 \cdot 9.4 = 28.2$ ccm). Das Gasvolumen ging vorübergehend fast auf Null zurück; nach Zugeben des gesamten NH_3 war es 3.3 ccm.

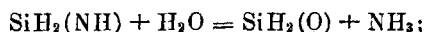
b) Größere Versuche in der Vakuum-Apparatur. 52.8 ccm SiH_2Cl_2 und 217.5 ccm NH_3 im 750-ccm-Gefäß. Nach eintägigem Stehen wurden 65.6 ccm Gas abgepumpt. Dieses bestand fast ganz aus NH_3 ; 8.6 ccm wurden durch Wasser augenblicklich bis auf 0.2 ccm absorbiert; auf Zusatz von Natronlauge entstanden 0.5 ccm H_2 (entsprechend 0.1 ccm SiH_4 ¹⁾ oder 0.2 ccm SiH_3 -Verbindung); die alka-

¹⁾ Das Verhalten des Gases beim Kondensieren und Destillieren sprach dafür, daß es Spuren des schwer kondensierbaren SiH_4 enthält. Es scheinen bei der Einwirkung von NH_3 auf SiH_2Cl_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 NH_3 in Rechnung, so waren $217.5 - 65.6 = 151.9$ ccm NH_3 im Reaktionsgefäß gebunden worden. Aus der Reaktionsgleichung und der SiH_2Cl_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 NH_4Cl und $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ sein konnte, kein Gas mehr ab.

Bei einem anderen Versuche blieben von 50.9 ccm SiH_2Cl_2 und 211.8 ccm NH_3 62.0 ccm NH_3 unverändert (ber. 59.1 ccm). Diesmal enthielt das NH_3 weniger als 1% Si-haltige Beimengung¹⁾.

Durch Wasser ließ sich das polymere $\text{SiH}_2(\text{NH})$ nicht isolieren. Wir behandelten den Rückstand im Kolben mit Wasser, wobei das NH_4Cl in Lösung ging, filtrierten das Ungelöste möglichst schnell ab und trockneten es über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum. Eine Analyse des (Cl-freien) Präparats (gef. in 22.7 mg 11.0 mg Si, in 25.2 mg 2.7 mg NH_3) ergab, daß es schon sehr stark hydrolysiert war:



Extraktion mit wasserfreiem verflüssigtem NH_3 würde wohl eine einwandfreie Trennung des $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ vom (leicht NH_3 -löslichen) NH_4Cl gestatten. Wir haben uns nicht damit aufgehalten, weil die übrigen Ergebnisse unzweifelhaft dartaten, daß die Reaktion zwischen SiH_2Cl_2 und NH_3 nach der angegebenen Gleichung verlief.

Molekulargewichtsbestimmung. Brachte man SiH_2Cl_2 und NH_3 (Überschuß von etwa 5 %) in Benzollösung zusammen, so schied sich (suspendiert bleibendes) NH_4Cl aus. Die nun Cl-freie Lösung enthielt das $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$; sie entwickelte mit Natronlauge NH_3 und 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 NH_3 mehr enthielt. Dies war durch Durchblasen von Wasserstoff zu erreichen.

Wir benutzten über Natrium getrocknetes »Benzol zur Molekulargewichtsbestimmung« Kahlbaum. Benzol löst bei Zimmertemperatur das 5–6-fache seines Volumens NH_3 -Gas²⁾. Das 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 NH_3 . Nach 25 Min. bläute er rotes

¹⁾ Wasserstoff aus 12.1 ccm Gas und Natronlauge: 0.3 ccm.

²⁾ Die Gefrierpunktniedrigung entspricht der einfachen Formel 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 $^{\circ}/_{1090}^0$ mit dem ursprünglichen überein. NH_3 ließ sich so also quantitativ entfernen.

Wir lösten nun 49.2 ccm SiH_2Cl_2 in etwa 20 ccm Benzol und fügten 159.6 ccm NH_3 (ber. 147.6 ccm) hinzu, filtrierten das NH_4Cl im Platin-Gooch-Tiegel ab, behandelten das völlig klare Filtrat, wie oben angegeben, mit Wasserstoff, bis dieser keine NH_3 -Reaktion mehr gab, und bestimmten den Gefrierpunkt; Erniedrigung: 0.042° . 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 ccm = 4.89 g Lösung ergaben a) 13.25 ccm H_2 entsprechend $\frac{13.25}{2} = 6.63$ ccm $\text{SiH}_2(\text{NH})(\text{Gas})$

= 13.4 mg $\text{SiH}_2(\text{NH})$ und b, 0.0177 g SiO_2 entsprechend 0.0083 g Si und 13.3 mg $\text{SiH}_2(\text{NH})$. II. 5.2 ccm = 4.54 g Lösung ergaben 12.90 ccm H_2 entsprechend 13.0 mg $\text{SiH}_2(\text{NH})$. Diesmal bestimmten wir das bei der Hydrolyse entstandene NH_3 durch Destillieren, Auffangen in überschüssiger Salzsäure und Zurücktitrieren der letzteren. Vom Analysenresultat war wegen der kleinen Menge der neutralisierten Säure (2.4 ccm $^{\circ}/_{10}\text{-HCl}$; ber. 2.88 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):

| | Ia. | Ib. | 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 entsprechenden¹⁾. $\text{SiH}_2(\text{NH})$ übertrifft an Polymerisationsneigung noch das $\text{SiH}_2(\text{O})$, welches unter denselben Bedingungen, aus SiH_2Cl_2 und H_2O in Benzollösung dargestellt, nur 6-fach polymerisierte Moleküle aufweist²⁾.

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, zähflüssigen Rückstand, der nach eintägigem 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 H_2 -Entwicklung angegriffen; in Natronlauge löste es sich schnell unter Freiwerden von H_2 und NH_3 . Bemerkenswert war, daß auch die

¹⁾ Das gefundene war als Mindestwert anzusehen. Alle Fehlerquellen (Anwesenheit von NH_3 oder $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ im Benzol u. dergl.) verkleinerten das errechnete Molekulargewicht.

²⁾ B. 52, 1856 [1919].

Teile des Schälchens, welche nicht unmittelbar mit der Benzollösung in Berührung gekommen waren, mit Natronlauge eine leichte H_2 -Entwicklung gaben. Es mußte also das zunächst 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. $(SiH_3)_3N$, $[SiH_3(NH_2)]$, $(SiH_3)_2NH$ und HCl ;

Regenerierung des SiH_3^+Cl .

a) 10.9 ccm $\ast(SiH_3)_3N(Gas)\ast$ und 45.4 ccm HCl wurden in 750-ccm-Gefäß zusammengebracht. Für die Reaktion $(SiH_3)_3N + 4 HCl = 3 SiH_3Cl + NH_4Cl$ berechneten sich $4 \cdot 10.9 = 43.6$ ccm 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 HCl und 33.0 ccm praktisch reines SiH_3Cl (stimmende Tensionen; 11.0 ccm gaben mit Natronlauge 33.0 ccm, d. i. theoriegemäß das dreifache Volumen H_2). Aus 10.9 ccm $\ast(SiH_3)_3N(Gas)\ast$ konnten $3 \cdot 10.9 = 32.7$ ccm SiH_3Cl entstehen. Die Rückverwandlung von $(SiH_3)_3N$ in SiH_3Cl verlief also schon bei Zimmertemperatur und in großer Verdünnung quantitativ. Eine Anlagerung von HCl zu einem Salze nach Art des $(CH_3)_3N$, HCl fand nicht statt.

b) Ganz ähnlich vollzog sich die Einwirkung von HCl auf das aus SiH_3Cl und überschüssigem NH_3 entstehende $(SiH_3)_2NH$ haltige Gas. Wir brachten 9.5 ccm SiH_3Cl mit 18.8 ccm NH_3 zur Reaktion und gaben zu dem Gas, ohne dieses vom entstandenen NH_4Cl zu trennen, 23.3 ccm HCl . Das Gasvolumen betrug danach 14.0 ccm, in genauer Übereinstimmung mit der Theorie, welche auf Grund der Gleichungen $2SiH_3Cl + 3NH_3 = (SiH_3)_2NH + 2NH_4Cl$ und $(SiH_3)_2NH + 3HCl = 2SiH_3Cl + NH_4Cl$ ebenfalls 14.0 ccm¹⁾ erwarten ließ. Analyse des Restgases: Die Lösung einer Probe in Natronlauge erwies sich bei Prüfung mit Neßlers Reagens als NH_3 -frei; 12.9 ccm verringerten ihr Volumen in Berührung mit H_2O auf 4.5 ccm und entwickelten nach Zugeben von Natronlauge 25.1 ccm H_2 , entsprechend $\frac{25.1}{3} = 8.4$ ccm SiH_3Cl , d. i. auf das Ganze umgerechnet 9.1 ccm SiH_3Cl , fast genau gleich der SiH_3Cl -Menge, von welcher wir ausgegangen waren. Die Cl -Bestimmung in der alkalischen Lösung der 12.9 ccm Gas ergab 0.0802 g $AgCl$ entsprechend 0.0198 g $Cl = 12.5$ ccm

¹⁾ Nämlich 9.5 ccm $SiH_3Cl + [23.3 (HCl) - 18.8 (NH_3)]$ ccm HCl .

»Cl(Gas)«, ebenfalls in Einklang mit der Annahme, daß das Gas ein Gemisch von SiH_3Cl und HCl war.

6. $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$ und HCl ; Regenerierung von SiH_2Cl_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 vonstatten, jedoch langsamer und unvollständiger als bei der Regenerierung des SiH_3Cl .

Für den folgenden Versuch diente uns das $[\text{SiH}_2(\text{NH})]$, welches wir bei Versuch 4b aus 52.8 ccm SiH_2Cl_2 erhalten hatten. Wir gaben in das Gefäß, in welchem es sich, gemischt mit NH_4Cl , befand, 119.2 ccm HCl . Das Gasvolumen betrug bei der ersten, bald nach dem Einfüllen des HCl vorgenommenen Messung 115.6 ccm (also keine augenblickliche HCl -Absorption und »Salzbildung«), nach 5 Stdn. 104.9 ccm und ging im Laufe von 8 Tagen allmählich auf 60 ccm zurück. Die Einwirkung des 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 NH_4Cl bestand (in H_2O ganz löslich; mit Natronlauge keine H_2 -Entwicklung), daß II aber noch viel Imid enthielt (größtenteils unlöslich in H_2O ; mit Natronlauge starke H_2 -Entwicklung). Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgases ergab 2.3 ccm H_2 , 35.5 ccm unverändertes HCl und 22.9 ccm SiH_2Cl_2 . Letzteres hatte fast die richtige Tension, enthielt aber noch Beimengungen¹⁾. 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 HCl wieder SiH_2Cl_2 zurückgebildet wurde.

¹⁾ Analyse: Angewandt 9.5 ccm. Volumen ging beim Behandeln des Gases mit Wasser auf Null zurück. Mit Natronlauge entstanden 18.4 ccm H_2 ; Volumenvermehrung 1 : 1.92 (ber. für SiH_2Cl_2 1 : 2). Die alkalische Lösung lieferte 0.1366 g AgCl entsprechend 0.0338 g $\text{Cl} = 10.7$ ccm »Cl(Gas)« (ber. 9.5 ccm).