

zum geringen Teil in weißen Flocken gefällt. Löst man die ganze Masse in Aceton-Salzsäure, so läßt sie sich z. T. in die destillierbare Diaceton-xylose verwandeln.

Die Lösung von 1 g Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure in 35 ccm Aceton wurde mit 1 g Xylose 8 Tage bei 20° geschüttelt. Der größere Teil des Zuckers ging dabei in Lösung. Nach der Filtration wurde die Säure mit Kaliumcarbonat gebunden; alsdann wurde filtriert und bei Gegenwart von etwas neuem Carbonat zum Sirup eingedampft, mit Äther aufgenommen, eingedampft und destilliert. Die Ausbeute an Diaceton-xylose ist nach diesem Verfahren etwas geringer als bei dem entsprechenden Versuche mit Salzsäure.

**357. Robert Schwarz und Erich Konrad: Über den Reaktionsmechanismus der Silan-Bildung aus Magnesium-silicid (I.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. August 1922.)

Man pflegt die Entstehung der Silane aus Magnesiumsilicid gewöhnlich durch die einfache Gleichung:

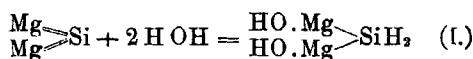


auszudrücken. Diese Formulierung entspricht jedoch keineswegs dem wirklichen Reaktionsverlauf, was schon daraus hervorgeht, daß nur wenige Prozente des eingeführten Siliciums als Silan erscheinen, und daß als Nebenprodukte stets Siliciumoxydhydride entstehen, als deren bekanntester Vertreter das sog. Geuthersche Oxyd, ( $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ ), in der Literatur aufgeführt wird. Über den Zusammenhang dieses — oft angezweifelten — Oxydes oder ähnlicher Verbindungen mit den Silanen, ganz allgemein über den Reaktionsmechanismus der Magnesiumsilicid-Zersetzung, herrscht bisher noch völlige Unklarheit. Diese zu beheben, war der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Eine größere Zahl von Vorversuchen, ausgeführt mit durch die Grignard-Reaktion von Mg befreitem  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und in salzsaurer wäßrigen Medium bei 0°, zeigte uns, daß bei genügend langer Dauer der Reaktion (30 Stdn.), d. h. nach völliger Zersetzung des Silicides, das feste, weiße Endprodukt der Formel  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$  entspricht und auch die Eigenschaften des Dioxo-disiloxans besitzt. Dieser Körper kann jedoch nicht ein primäres Zersetzungsergebnis des  $\text{Mg}_2\text{Si}$  sein; er muß als das Endprodukt einer Reihe von Zwischenreaktionen aufgefaßt werden, die allerdings im rein wäßrigen Medium nicht abgefangen werden

können. Infolgedessen wurde die zersetzennde Wirkung des Wassers durch steigenden Austausch gegen Alkohol zu unterbinden gesucht. Während bei Zersetzung in rein wäßrigem Medium das Magnesium des Silicides als Magnesiumchlorid in Lösung ging, und nur in Spuren das Siliciumoxyd als Chlorid verunreinigte und daraus kaum herausgewaschen werden konnte, trat bei den Zersetzung mit alkoholischer Salzsäure überraschenderweise im analysierten Körper eine erhebliche Menge von Magnesium (um 20%) auf. Vermehrter Zusatz von Salzsäure, peinliches Auswaschen mit Alkohol (in dem ja Magnesiumchlorid beträchtlich löslich ist) brachten das Magnesium nicht zum Verschwinden. Die Abwesenheit von Chlor im untersuchten Körper stellte es als sicher hin, daß in diesem primären Zersetzungprodukte Magnesium noch an Silicium gebunden sein müsse.

Die Zersetzung verlief nur unter Wasserstoff-Entwicklung ohne Bildung von Siliciumwasserstoffen, sofern man nur für gute Kühlung sorgte und das Silicid genügend langsam in das Zersetzungsbad eintrug. Das erhaltene Produkt war weiß, hatte durch beigemengtes elementares Silicium einen braunen Ton, verpuffte beim Zutritt von Luft unter Bildung von Silicium und Siliciumdioxyd, zersetzte sich mit Wasser, entfärbte augenblicklich Kaliumpermanganat und alkoholische Bromlösungen, reduzierte Silbernitrat. Die Analyse ergab ein Komponentenverhältnis von Si:Mg:H wie 1:2:2. Die Differenz zu 100 als OH angenommen ergibt 2OH-Gruppen, so daß dem Körper die Sunnenformel  $Mg_2(OH)_2SiH_2$  zukommen würde. Dieser kann als primäres Hydrolysenprodukt des Magnesiumsilicids im Sinne folgender Gleichung aufgefaßt werden:

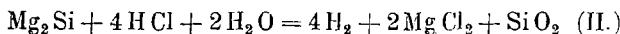


Seine Entstehung erklärt das Ausbleiben einer Siliciumwasserstoff-Entwicklung während der ersten Stadien der Reaktion.

Da auch hier nicht mehr als höchstens 15% des Siliciums vom Magnesiumsilicid im untersuchten Körper wieder erschienen, und kein Silicium als Siliciumwasserstoff wegging, so war nach dem Verbleib der restlichen 85% Silicium zu suchen. Die Untersuchung des filtrierten, klaren, alkoholisch-salzsäuren Zersetzungsbades erbrachte die interessante Tatsache, daß das Silicium darin in Form eines stabilen Alkosols der Kieselsäure vorhanden war. Das Sol ließ sich leicht auf dem Wasserbade konzentrieren. Das Magnesiumchlorid konnte durch starken Zusatz

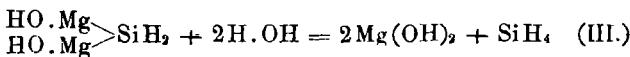
von wasserfreiem Äther verdrängt werden, ohne daß das Sol merklich von seiner Stabilität einbüßte.

Es muß also neben der eben angenommenen Reaktion I. eine zweite einhergehen, die etwa nach der Formel:

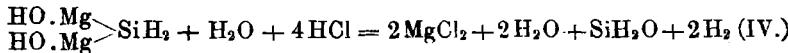


einer Hydrolyse des Magnesiumsilicides zu Siliciumdioxyd entspricht und die beobachtete Entwicklung von Wasserstoff erklärt<sup>1)</sup>. Prozentual beteiligen sich die Gleichung I. und II., wie sich an Hand der Ausbeuten an magnesium-haltigen Zwischenkörper einerseits und Siliciumdioxyd andererseits finden läßt, zu etwa 10% und 90%.

Es wurden zahlreiche Versuche angestellt, durch Variation der Alkohol-Konzentration, Abstufung der Einwirkungszeit von Säure auf Silicid noch andere Zwischenprodukte zu fassen, die den genetischen Zusammenhang zwischen dem Primärprodukt und dem schließlich entstehenden Silico-ameisensäure-anhydrid vermittelten. Wir fanden nur, daß mit steigender Verdünnung des Alkohols auch die Bildung von Siliciumwasserstoffen wächst. Aus den analysierten Körpern ließ sich kein klares Bild gewinnen. Sie sind aufzufassen als Gemenge von verschiedenen hydrolysierten Primärprodukten, die sich alle noch durch große Entflammbarkeit am Sauerstoff der Luft auszeichneten. Wir müssen demnach annehmen, daß das primäre Hydrolysenprodukt I. im weiteren Verlaufe der Reaktion, die stets als Hydrolyse aufgefaßt wird, an der Magnesium-Silicium-Bindung aufgesprengt wird, indem nach der Gleichung:

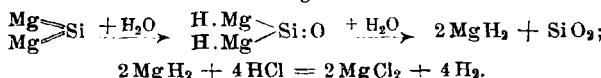


Siliciumwasserstoff entstehen kann und nach einer weiteren Gleichung:



Siliciumoxydhydride entstehen.

<sup>1)</sup> Man wird annehmen müssen, daß diese Reaktion über Zwischenstufen verläuft, indem das Magnesiumsilicid zunächst in einer der Gleichung I. entgegengesetzten gerichteten Hydrolyse Wasser anlagert, worauf Magnesiumhydrid und Kieselsäure entstehen, und weiterhin das Hydrid unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt wird:



Die letztere Formel, welche zum einfachsten Körper Pro-siloxan führt, soll nur in allgemeiner Form die Bildungsmöglichkeit von Siliciumoxydhydriden erklärliech machen, ohne selbst den komplizierten Verlauf dieser letzten Hydrolyse wiedergeben zu wollen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Magnesiumsilicides.

Feinst gemahlener, reiner Quarz wurde geeglüht und nach dem Erkalten mit Magnesium-Pulver (Kahlbaum), das zuvor 2 Stdn. im Trockenschrank auf 120° erhitzt worden war, im Gewichtsverhältnis von 1 Gew.-Tl.  $\text{SiO}_2$ : 2 Gew.-Tln. Magnesium innig verrieben und in einem Eisentiegel mäßig festgedrückt. (Die Reduktionsgleichung  $\text{SiO}_2 + 4 \text{Mg} = \text{Mg}_2\text{Si} + 2 \text{MgO}$  verlangt ein Mischungsverhältnis von 1 Gew.-Tl.  $\text{SiO}_2$  auf 1.6 Mg). Durch das Rohr des aufschraubbaren Deckels wurde ein rascher, gut getrockneter Wasserstoff-Strom geleitet. Nach Entzünden des Gemisches mit einem Magnesiumbande wurde sofort der Deckel aufgeschraubt, der Tiegel in eisgekühltes Wasser getaucht und unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff erkalten lassen. Das Reaktionsprodukt war ein locker zusammenhaltender Kuchen tiefblauer Krystalle, an der Peripherie mit überschüssigem, wieder auskrystallisiertem Magnesium durchsetzt, im Kerne etwas von elementarem Silicium braun gefärbt. Die rein blauen Krystalle wurden mechanisch ausgelesen, pulverisiert und durch ein Sieb von 0.1 mm Maschenweite durchgetrieben. Diese thermische Darstellung muß in kleinen Anteilen erfolgen, weil sonst, infolge zu großer Wärmeentwicklung ein Teil des Silicides sich wieder zerstetzt und in das unerwünschte und schlecht zu entfernende elementare Silicium übergeht.

#### Reinigung des Silicides.

Zur Entfernung des überschüssigen metallischen Magnesiums wurden 500 g des ausgelesenen und pulverisierten Silicides in einem geräumigen Kolben, nach vorherigem Erhitzen im Trockenschrank auf 120°, mit 700 ccm absol. Äther übergossen. Der Kolben stand in Eis. Durch den aufgesetzten Kühler wurde hierauf, in kleinen Anteilen zuerst, getrocknetes und rektifiziertes Bromäthyl, im ganzen 150 g, zugegeben. Die Umsetzung des Magnesiums zu Äthyl-magnesiumbromid verlief trotzdem anfangs recht heftig. Nachdem alles Bromäthyl zugegeben war, wurde der

Kolbeninhalt 2 Stdn. sich selbst überlassen, hierauf am Rückflußkühler noch weitere 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von der überstehenden Lösung dekantiert, das Silicid an der Saugpumpe abgenutscht und solange mit absol. Äther nachgewaschen, bis eine Probe des Filtrates nach dem Verdampfen des Äthers keinen sichtbaren Rückstand hinterließ. Das Silicid wurde, nach dem Verjagen des Äthers im Dampftrockenschrank, als stahlblaues, gleichmäßiges Krystallpulver in gut schließenden Flaschen aufbewahrt. Es enthielt nun noch geringe Mengen elementaren, amorphen Siliciums und Spuren von Eisen-silicid, Bestandteile, die vor der weiteren Verarbeitung nicht vom Silicide zu trennen waren.

#### Apparatur.

Die Zersetzungstemperatur ist aus der Zeichnung (Fig. 1) verständlich. Sie gestattet rasche Füllung aller Teile mit einem indifferenten Gase, bequemes Eintragen des Silicides, gute Durchmischung des Zersetzungsbades durch starkes Röhren und intensive Kühlung.

#### Zersetzung des Silicides in rein alkoholischem Medium: Darstellung von $\text{SiH}_2(\text{Mg} \cdot \text{OH})_2$ .

Die Darstellung dieses Körpers und seine Analyse bereitet infolge seiner Empfindlichkeit gegen den Sauerstoff der Luft, gegenüber Feuchtigkeit, vielleicht auch wegen seiner Zersetzungslöslichkeit am Lichte, keine geringen experimentellen Schwierigkeiten.

50 ccm konz. Salzsäure werden mit 500 ccm absol. Alkohol im Zersetzungsgefäß a (Fig. 1) gemischt. In die Birne b werden 10 g Silicid eingefüllt. Die Verschlußkappe wird aufgesetzt und die Luft aus der Apparatur mit Wasserstoff verdrängt. Der Wasserstoff wird vorher durch die mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gefüllte Absorptionsschlange von etwaigem Sauerstoff gereinigt und mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Der Dreiweghahn c regelt die Verteilung des Wasserstoffes. Das ganze Zersetzungsgefäß ist in Eis lichtdicht eingepackt. Nach 20 Min. etwa ist alle Luft verdrängt, und das Bad hat 0° angenommen. Es wird hierauf unter intensivem Röhren und gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff während 15 Min. langsam und gleichmäßig das Silicid eingetragen. Es darf während dieser Operation kein Siliciumwasserstoff entstehen, andernfalls wurde das Silicid zu rasch eingebracht, und es fehlte an Kühlung. Die Reaktion wird unter dauerndem Röhren noch weitere 20 Min. sich selbst überlassen.

Ein vorzeitigeres Unterbrechen der Reaktion bedingt nur eine Verunreinigung des gewünschten Körpers mit noch unzersetzenem Magnesiumsilicid. Hierauf wird mit einem kräftigen  $\text{CO}_2$ -Strom der Wasserstoff aus der Apparatur herausgedrückt und dann filtriert. Der abzufilternde Körper ist gräulich bis bräunlich, amorph und liegt zum größten Teile auf dem Boden des Zersetzungsgefäßes; nur ein geringer Teil ist fein verteilt im Alkohol suspendiert.

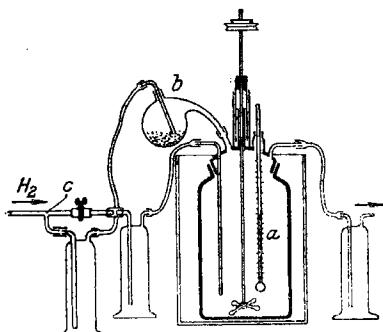


Fig. 1.

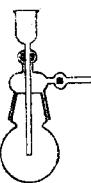


Fig. 2.

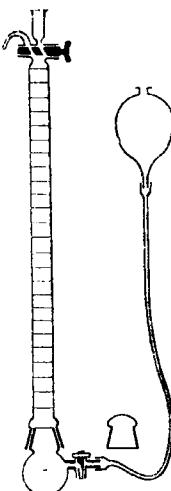


Fig. 3.

Bei der Filtration ist großes Gewicht auf die Geschwindigkeit, Kühlung und dauernden Luftabschluß zu legen. Es wird in das Zersetzungsgefäß wie auf die Filtriereinrichtung dauernd ein Strom trockner Kohlensäure geleitet. Nach Beendigung des Filtrierens wird der Körper mit eiskaltem absol. Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat nachgewaschen. Hierauf wird der Alkohol mit eisgekühltem absol. Äther verdrängt. Das Siliciumoxyd wird sodann äther-feucht möglichst rasch in die Analysenkölbchen übergefüllt, aus denen die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt worden war.

Die Erreichung einer guten Filtrationsgeschwindigkeit und dauernder Abschluß des Luft-Sauerstoffes ist erforderlich, das Umfüllen in die Analysengefäße ist schwierig. Oft ist der Versuch durch Entflammen des Körpers schon an dieser Klippe gescheitert, bevor überhaupt zur Analyse geschritten werden konnte.

### Analyse des Körpers.

Die Analyse zerfällt in zwei getrennte Bestimmungen: 1. in der größeren Hälfte des Produktes: Bestimmung von Magnesium, gebundenem Silicium, Verunreinigungen (elementares Silicium, Eisensilicid); 2. in der anderen Hälfte: Bestimmung des direkt an Silicium gebundenen Wasserstoffes.

Die letzten Anteile des Siliciumoxydes, die auf der Nutsche verblieben, wurden zur qualitativen Prüfung auf Chlor verwandt.

#### 1. Gesamtanalyse<sup>1)</sup>.

Das Kölbchen (Fig. 2) wird mit Kohlensäure gefüllt gewogen, hierauf unter dauerndem Darüberleiten von Kohlendioxyd die ätherfeuchte Substanz eingefüllt, die Verschlußkappe aufgesetzt und bei geöffneten Hähnen noch kurze Zeit Kohlensäure durchgeleitet. Der obere Hahn wird nun geschlossen, das Kölbchen an die Hochvakuum-Pumpe angesetzt und auf siedendem Wasserbade der Äther vollkommen weggepumpt. Nach 20 Min. wird erkalten gelassen und das Vakuum im Kölbchen durch trockne Kohlensäure aufgehoben. Hierauf wird das Kölbchen gewogen.

Es ist bei dieser Arbeitsweise Bedingung, daß sämtliche Schliffe des Kölbchens vollkommen dicht sind. Hinzutreten von Luftspuren bedingt sofortige Zersetzung der Substanz, die sich am Aufleuchten durch das ganze Innere des Kölbchens zu erkennen gibt.

Nach der Wägung wird erneut im Kölbchen ein kleiner Unterdruck erzeugt, der durch Hinzufüßenlassen von absolutem Alkohol ausgeglichen wird. Der Körper wird sodann verlustlos in eine Platinschale gespült, der Schaleninhalt mit einigen Tropfen verd. Ammoniaks versetzt und bedeckt bis zur Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung kurze Zeit sich selbst überlassen. Sodann wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit konz. Salzsäure aufgenommen. Nach 3-maligem weiterem Abdampfen mit konz. Salzsäure wird mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert. Im Filtrate wird das Magnesium bestimmt. Filter samt Inhalt ( $\text{Si}$  und  $\text{FeSi}_2$ ) wird getrocknet, das Filter sodann getrennt verascht und nach Hinzugeben des Filterinhaltes im Wasserstoff-Strome gelinde geglüht und gewogen. Der Tiegelinhalt wird hierauf mit Flußsäure abgeraucht, der Tiegel wiederum gewogen und die Gewichtsdifferenz auf gebundenes Silicium plus Silicium des

<sup>1)</sup> Wir benutzten hierbei mit Vorteil die von Kautsky, Z. a. Ch. 117, 211 [1921], angegebene Apparatur.

Eisensilicides berechnet. Das im Tiegel verbleibende elementare Silicium wird mit Soda aufgeschlossen und nach mehrmaligem Abdampfen mit konz. Salzsäure als  $\text{SiO}_2$  bestimmt (Aбраuchen mit Flüssäure zur Kontrolle). Schließlich verbleibt im Filtrat des Aufschlusses noch das Eisen zu ermitteln.

## 2. Bestimmung des an Silicium direkt gebundenen Wasserstoffes.

Apparatur: Kölбchen mit Dreiweghahn und Schliffkappe. Eudiometerrohr, graduiert, mit an das Kölбchen passendem Schliff (Fig. 3).

Die äther-feuchte Substanz wird in der oben beschriebenen Weise durch Abpumpen des Äthers getrocknet und in Kohlensäure-Atmosphäre gewogen. Hierauf wird nach Einleiten von Kohlensäure durch den Dreiweghahn das Kölбchen rasch an das Eudiometerrohr angeschlossen und die Luft aus dem Rohr durch einen starken Kohlendioxyd-Strom verdrängt. Nach Schließen des unteren Hahnes wird die Kohlensäure von oben her möglichst abgepumpt, der obere Hahn wieder geschlossen, der Schlauch mit Niveaukugel an das Ansatzstück des Kölбchens angeschlossen und langsam durch Öffnen des Dreiweghahnes konz. Kalilauge zufüllen lassen. Die Röhre wird mindestens 15 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, bis Siliciumoxyd plus elementares Silicium keinen Wasserstoff mehr entwickelten; dann erst wird abgelesen.

Bei Blindversuchen mit nur durch Kohlendioxyd gefüllter Röhre muß nach dem Wegpumpen der Kohlensäure die hinzutretende Kalilauge die Röhre vollständig ausfüllen.

Wegen der Zersetzung des Siliciumoxydes ist die Darstellung und Analyse des Körpers in einem Zuge auszuführen.

### Analysenwerte, Berechnung.

#### I. Analyse.

1. Gesamtanalyse: Angewandte Substanz: 0.5122 g; gef.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : 0.9030 g; gef.  $\text{SiO}_2$ : 0.2762 g (gebundenes Silicium); gef.  $\text{SiO}_2$ : 0.0182 g (elementares Silicium); gef.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0.0022 g (Eisen des Eisensilicides).

Der Siliciumwert des gebundenen Siliciums ist um die Menge des Siliciums des Eisensilicides zu hoch. Diese Siliciummenge, aus dem gefundenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rechnerisch leicht zu ermitteln, ist noch von dem gebundenen Silicium abzuziehen.

2. Bestimmung des an Silicium gebundenen Wasserstoffes: Angewandte Substanz: 0.2262 g; entwickelter Wasserstoff (gemessen über 40-proz. KOH): 96.5 ccm ( $24^\circ$ , 736 mm) = 0.0075898 g Wasserstoff.

Auch hier ist der Wasserstoff-Wert um den Betrag, den das elementare Silicium entwickelt, zu hoch. Da aus der prozentischen Zusammensetzung (Gesamtanalyse) die Gramme Silicium zu ermitteln sind, die an der Wasserstoff-Entwicklung nach der Gleichung:  $\text{Si} + 4\text{KOH} = \text{K}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2$  beteiligt sind, so ist die dem elementaren Silicium zukommende Menge Wasserstoff von obiger Gesamtmenge abzuziehen.

An der verbleibenden Wasserstoffmenge ist der direkt an Silicium gebundene Wasserstoff nur zur Hälfte beteiligt. Obige Differenz ist also noch durch zwei zu dividieren.

Zusammensetzung:  $0.0010 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1929 \text{ g Mg} = 38.5\% \text{ Mg}$   
 $- 0.2762 \text{ g SiO}_2 = 0.1296 \text{ g Si} - 0.0016 \text{ g Si} (\text{von FeSi}_2) = 0.1280 \text{ g Si} = 25\% \text{ Silicium gebunden}; 0.0182 \text{ g SiO}_2 = 0.0084 \text{ g Si} = 1.6\% \text{ Silicium elementar}; 0.0022 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.0031 \text{ g FeSi}_2 = 0.6\% \text{ FeSi}_2; 0.0075897 \text{ g H}_2 = 0.0005374 \text{ g H}_2 (\text{elementares Silicium}) = 0.0070523 \text{ g}, \text{ dividiert durch } 2 = 0.0035261 \text{ g H}_2 = 1.6\% \text{ H}_2 \text{ gebunden}; \text{Differenz von } 100 = 32.7\% \text{ OH.}$

Si gebunden: 25.0 %	atomares Verhältnis	1.1
Magnesium: 38.5 »		2.0
Wasserstoff: 1.6 »		2.0
OH: 32.7 »		2.4

## II. Analyse.

1. Gesamtanalyse: Angewandte Substanz: 0.3966 g; gef.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : 0.7093 g; gef.  $\text{SiO}_2$ : 0.2139 g (gebundenes Silicium); gef.  $\text{SiO}_2$ : 0.0129 g (elementares Silicium); gef.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0.0016 g (Eisen des Eisensilicides).

2. Bestimmung des an Silicium gebundenen Wasserstoffes: Angewandte Substanz: 0.2922 g; entwickelter Wasserstoff 128.5 ccm (50-proz. KOH, 22°, 732 mm) = 0.010259 g Wasserstoff.

0.7093 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1549 \text{ g Mg} = 38.17\% \text{ Mg}$ . — 0.2139 g  $\text{SiO}_2 = 0.1004 \text{ g Si} = 0.0009 \text{ g Si} (\text{von FeSi}_2) = 0.0995 \text{ g Si} = 25.09\% \text{ Silicium gebunden.} — 0.0129 \text{ g SiO}_2 = 0.00605 \text{ g Si} = 1.53\% \text{ Silicium elementar}; 0.0016 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.00195 \text{ g FeSi}_2 = 0.49\% \text{ FeSi}_2; 0.010259 \text{ g H}_2 = 0.00063 \text{ g H}_2 (\text{elementares Silicium}) = 0.009622 \text{ g H}_2, \text{ dividiert durch } 2 = 0.004811 \text{ g H}_2 = 1.65\% \text{ direkt gebundener Wasserstoff; Differenz von } 100 = 33.07\% \text{ OH.}$

Si gebunden: 25.09 %	atomares Verhältnis	1.0
Magnesium: 38.17 »		1.8
Wasserstoff: 1.65 »		1.9
OH: 32.07 »		2.1

## Zersetzung in alkoholisch-wässrigem Medium wechselnder Konzentration.

I. 10 g Magnesiumsilicid; 50 ccm konz. HCl, mit 100 ccm Wasser und 700 ccm Alkohol verdünnt.

Das Silicium wurde während 1 Stde. eingetragen, darauf weitere 6 Stdn. im Zersetzungsbade belassen. Siliciumwasserstoff entwich, gegenüber einer rein wässrigen Zersetzung, in geringer Menge.

Analysenergebnisse:

Magnesium: 23.3 %

Si gebunden: 37.9 »

Si elementar: 3.3 »      atomares } Si:H:Mg = 1.0:1.6:0.7

H dir. geb.: 2.1 »      Verhältnis }

Eisensilicid: 2.0 »

II. 10 g Magnesiumsilicid; 50 ccm konz. HCl, mit 350 ccm Wasser und 600 ccm Alkohol verdünnt.

Das Silicid wurde während 30 Min. eingetragen und 6 Stdn. unter Kühlung im Zersetzungsbade belassen. Entwicklung beträchtlicher Siliciumwasserstoff-Mengen.

Analysenergebnisse:

Magnesium: 6.5 %

Si gebunden: 36.5 »

Si elementar: 2.5 »      atomares } Si:H:Mg = 1.0:1.9:0.2

H dir. geb.: 2.5 »      Verhältnis }

Eisensilicid: 0.7 »

Diese aus der Analysenreihe herausgegriffenen beiden Beispiele demonstrieren deutlich das allmähliche Schwinden des Magnesiums und das Wachsen der Siliciummenge.

Zersetzung in rein wäßrigem Medium.

Wenn auch die relative Stabilität des schließlich erhaltenen Dioxo-disiloxans die präparativen und analytischen Kautelen, die bei der Darstellung und Analyse des magnesium-haltigen Siliciumoxydhydrides unumgänglich waren, nicht direkt forderte, so schien die große Zersetzungsfähigkeit noch nicht vollständig hydrolysiert Zwischenprodukte doch eine gewisse Vorsicht zu verlangen. Das oben beschriebene Darstellungs- und Analysenverfahren glaubten wir darum nicht verlassen zu dürfen.

Das Zersetzungsgefäß enthält 75 ccm konz. Salzsäure, mit 500 ccm Wasser verdünnt. In die Einschüttelbirne werden 10 g Magnesiumsilicid eingefüllt. Das Gefäß wird lichtdicht in Eis eingepackt und nach dem Vertreiben der Luft wird annähernd 30 Min. unter starkem Rühren das Silicid gleichmäßig eingetragen. Die entstehenden Siliciumwasserstoffe, deren Bildung auch noch kurze Zeit nach dem Eintragen des Silicides anhält, werden vorerst noch mangels Mitteln zur quantitativen Bestimmung in das Freie geleitet. Die Reaktion wird unter dauerndem Rühren, langsamem Durchleiten von Wasserstoff und guter Kühlung 30 Stdn. sich selbst überlassen. Danach wird der Wasserstoff durch Kohlendioxyd ersetzt und in der oben geschilderten Weise das entstandene Produkt

filtriert, intensiv mit viel Eiswasser gewaschen, das Wasser stufenweise mit eiskaltem 50-proz. Alkohol, absolut. Alkohol, absolut. Äther verdrängt, äther-feucht in die zur Analyse vorbereiteten Kölben eingefüllt und wie oben analysiert. Das Magnesium, das in der Analyse erscheint, bleibt hartnäckig zu Bruchteilen in dem zu analysierenden Körper sitzen. In besonderen Analysen wurde festgestellt, daß es in Form von Magnesiumchlorid vorhanden war.

### Analysenwerte, Berechnung.

#### I. Analyse.

1. Gesamtanalyse: Angewandte Substanz: 1.0580 g; gef.  $Mg_2P_2O_7$ : 0.0142 g; gef.  $SiO_2$ : 1.1195 g (Silicium gebunden); gef.  $SiO_2$ : 0.0792 g (Silicium elementar); gef.  $Fe_2O_3$ : 0.0052 g (Eisensilicid).

2. Bestimmung des direkt gebundenen Wasserstoffes: Angewandte Substanz: 0.2893 g; entwickelter Wasserstoff (gemessen über 45-proz. KOH): 161 ccm (20°, 736 mm) = 0.012613 g Wasserstoff.

0.0142 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.01214 g  $MgCl_2$  = 1.15%  $MgCl_2$ . — 1.1195 g  $SiO_2$  = 0.5254 g Si = 0.036 g Si (von  $FeSi_2$ ). — 0.5218 g Si = 49.32% Si gebunden. — 0.0792 g  $SiO_2$  = 0.03717 g Si = 3.51% Si elementar. — 0.0052 g  $Fe_2O_3$  = 0.0079 g  $FeSi_2$  = 0.75%  $FeSi_2$ . — 0.012613 g  $H_2$  = 0.001448 g  $H_2$  (elementares Silicium). — 0.011165 g  $H_2$ , dividiert durch 2 = 0.0055625 g  $H_2$  = 1.92% gebundener Wasserstoff; Differenz von 100 = 43.35%  $O_2$ .

$$\begin{array}{lcl} \text{Si gebunden: } 49.32 \% & & \\ \text{H}_2 \text{ direkt: } 1.92 & \xrightarrow{\quad} & \text{atomares Verhältnis} \\ \text{Sauerstoff: } 43.35 & \xrightarrow{\quad} & \left. \begin{array}{l} 2.0 \\ 2.2 \\ 3.1 \end{array} \right\} \end{array}$$

#### II. Analyse.

1. Gesamtanalyse: Angewandte Substanz: 0.9687 g; gef.  $Mg_2P_2O_7$ : 0.0110 g; gef.  $SiO_2$ : 1.0423 g (Silicium gebunden); gef. Si: 0.0360 g (Silicium elementar); gef.  $Fe_2O_3$ : 0.0040 g.

2. Bestimmung des direkt gebundenen Wasserstoffes: Angewandte Substanz: 0.3217 g; entwickelter Wasserstoff: 187 ccm (über 35-proz. KOH, 22°, 734 mm) = 0.014786 g Wasserstoff.

0.0110 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0094 g  $MgCl_2$  = 0.97%  $MgCl_2$ ; 1.0423 g  $SiO_2$  = 0.48917 g Si — 0.0028 g Si (von  $FeSi_2$ ) = 0.48889 g Si = 50.47% Si gebunden; 0.0360 g Si = 3.71% Si elementar; 0.0040 g  $Fe_2O_3$  = 0.0061 g  $FeSi_2$  = 0.63%  $FeSi_2$ ; 0.014786 g  $H_2$  — 0.001596 g  $H_2$  (elementares Silicium) = 0.013190 g  $H_2$ , dividiert durch 2 = 0.006595 g  $H_2$  = 2.05% direkt gebundener Wasserstoff; Differenz von 100 = 42.17% Sauerstoff.

$$\begin{array}{lcl} \text{Silicium: } 50.47 \% & & \\ \text{H direkt geb.: } 2.05 & \xrightarrow{\quad} & \text{atomares Verhältnis} \\ \text{Sauerstoff: } 42.17 & \xrightarrow{\quad} & \left. \begin{array}{l} 2.0 \\ 2.2 \\ 2.0 \end{array} \right\} \end{array}$$

Die Wasserstoff-Werte sind in vorliegenden Analysen etwas zu hoch, da sich das Eisensilicid bei der Erwärmung und bei der langen Einwirkung der Kalilauge auch etwas zersetzt und sich bei der Zersetzung Wasserstoff entwickelt.