

**434. Alfred Stock und Carl Somieski: Siliciumwasserstoffe, XI.: Die Einwirkung von Sauerstoff auf SiH<sub>4</sub> und Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 4. November 1922.)

Eine charakteristische, die Handhabung erschwerende Eigenschaft der flüchtigen Siliciumhydride, SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> usw., ist die außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Sie entzünden sich explosionsartig mit lautem Knall, sobald sie an die Luft kommen, und verbrennen mit heller, weißer Flamme unter Abscheidung von festen Stoffen, bei Sauerstoffüberschuß von weißer Kieselsäure, bei Sauerstoffmangel auch von gelben und braunen Substanzen. Zu näherer Untersuchung dieser Reaktionen lud uns besonders die Hoffnung ein, daß die Oxydation der Hydride in Stufen, z. B. beim SiH<sub>4</sub> über SiH<sub>3</sub>(OH) (aus dem sofort gasförmiges Disiloxan, (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, entsteht) und SiH<sub>2</sub>(O), verlaufen und die Zwischenkörper bequemer zugänglich machen werde als auf dem umständlichen Wege über die Hydrolyse der Halogenide SiH<sub>3</sub>Cl, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> usw.

Noch bei der Temperatur der flüssigen Luft, also unterhalb — 180°, fangen die Siliciumhydride meist Feuer, wenn sie unvermittelt mit Sauerstoff in Berührung kommen. Wir hatten wiederholt heftige Explosionen zu verzeichnen, als zu Hydriden, die sich in alter und daher sauerstoff-reicher flüssiger Luft befanden, infolge Springens der Glasapparatur Luft trat. Beim Kühlen größerer Hydridmengen in flüssiger Luft ist deshalb immer Vorsicht geboten.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigte sich mit den Hydriden SiH<sub>4</sub> und Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Als Oxydationsmittel dienten Sauerstoff, Luft und noch sauerstoff-ärmere Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff. Wir milderten die Reaktion, indem wir das Oxydationsmittel in der Kälte, bei — 70° bis — 140°, unter stark verminderter Druck und ganz langsam zu dem im Überschuß vorhandenen, gasförmigen Hydrid treten ließen. Durch Anwendung gemessener Mengen der Ausgangsstoffe und durch genaue Bestimmung der Reaktionsprodukte — soweit diese flüchtig waren, nach unserem Vakuum-Verfahren<sup>1)</sup> — ließ sich ein Einblick in den eigentümlichen Verlauf der Oxydation gewinnen.

Die Reaktion trat immer sofort ein, oft trotz der erwähnten Milderungsmaßnahmen unter Verpuffungs- und Feuererscheinungen. Nach ihrer Beendigung fanden sich im Reaktionsgefäß vor:

<sup>1)</sup> vergl. B. 54, A. 142 [1921].

1. Unangegriffenes Hydrid; bei der Oxydation des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  auch  $\text{SiH}_4$ ;
2. der Stickstoff (und Argon), wenn Luft oder künstliche Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen verwendet worden waren; der Sauerstoff verschwand bei der Reaktion immer restlos;
3. eine erhebliche Menge freier Wasserstoff;
4. eine gleichfalls erhebliche Menge Wasser;
5. in einzelnen Fällen ganz geringe Mengen flüchtiger, bei der Oxydation gebildeter Siliciumverbindungen;
6. ein weißer, meist auch braune Teile enthaltender, nicht-flüchtiger, fester »Rückstand«. Dieser entstand teils als dichte Kruste, die sich in der Nachbarschaft des das oxydierende Gas zuführenden Rohres ansetzte, teils als leichter, flockig nieder-sinkender Nebel im Innern des Reaktionsgefäßes, teils auch als gleichmäßiger, glasartiger Überzug auf der ganzen Gefäßwand (vergl. unten, Versuch III). Seine weißen Bestandteile wurden schon bei milder Behandlung mit Alkali (verd. Ammoniak-Lösung) ziemlich schnell, seine braunen erst durch kräftigere Einwirkung von Alkali (konz. Ammoniak-Lösung, Natronlauge, Erwärmen) unter Wasserstoff-Entwicklung in Kieselsäure (bzw. Silicat) verwandelt. Diese »Rückstände« waren niemals einheitlich. Die braunen Bestandteile konnten als elementares Silicium angesprochen werden; vielleicht enthielten sie auch hochkondensierte, wasserstoff-arme Siliciumhydride. Sie schienen hauptsächlich dann zu entstehen, wenn sich die Oxydation unter stärkerer örtlicher Erwärmung bei Sauerstoffmangel vollzog. In den weißen Bestandteilen war Silicium mit Wasserstoff, Sauerstoff und Hydroxyl verbunden. Sie enthielten (s. Versuch IV) offenbar Stoffe wie das polymere Prosiloxan,  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ , das sog. Silico-ameisen-säure-anhydrid,  $([\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O})_x$ , u. dgl., auf die Alkali leicht einwirkt:  $\text{SiH}_2(\text{O}) + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ , daneben vielleicht auch Kieselsäure  $[\text{SiO}(\text{OH})_2]_x$ .

Zunächst seien einige charakteristische Versuche kurz beschrieben, dann einer von ihnen etwas eingehender zur Veranschaulichung der Apparatur, des Analysenverfahrens und der Berechnungsweise. Alle Gasvolumina sind auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduziert. Der größeren Übersichtlichkeit halber werden auch die Mengen der nichtgasförmigen Stoffe ( $\text{H}_2\text{O}$ ; Si) als »ccm Normalgas« angegeben, wodurch die stöchiometrische Vergleichung erleichtert wird.

**Versuch I.**  $62.3 \text{ ccm SiH}_4 + 91.9 \text{ ccm}$  trockne,  $\text{CO}_2$ -freie Luft, d. s.  $19.2 \text{ ccm O}_2$  und  $72.7 \text{ ccm N}_2$ . Volumen des Reaktionsgefäßes, wie auch bei allen folgenden Versuchen:  $600 \text{ ccm}$ . Reaktionstemperatur:  $-85^\circ$ . Die Luft trat im Laufe von 1 Stde. gleichmäßig zum  $\text{SiH}_4$ . Festes Reaktionsprodukt größtenteils bräunlich. Nach der Reaktion nachgewiesen:  $36.0 \text{ ccm}$  unverändertes  $\text{SiH}_4$  ( $62.3 \text{ ccm} - 36.0 \text{ ccm} = 26.3 \text{ ccm}$   $\text{SiH}_4$  halten sich also an der Reaktion beteiligt),  $31 \text{ ccm H}_2$ ,  $8.2 \text{ ccm H}_2\text{O}$  (als Gas bei  $0^\circ$ ,  $760 \text{ mm}$ ). Neue flüchtige Si-Verbindungen nicht vorhanden.

Fester »Rückstand«: Brutto-Zusammensetzung:  $26.3 \text{ ccm Si}$  (ebenfalls als »Normalgas«; s. oben),  $26.8 \text{ ccm H}$ ,  $30.2 \text{ ccm O}$  entsprechend der Bruttoformel  $\text{SiH}_{1.02}\text{O}_{1.15}$ . Beim Behandeln mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lösung entstanden Kieseläsäure und  $26.0 \text{ ccm H}_2$ ; der braune Bestandteil blieb fast unangegriffen zurück. Weil nicht anzunehmen war, daß hier Si-Si-Bindungen vorlagen (die durch Alkali unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung gespalten werden), so muß der mit Ammoniak entwickelte Wasserstoff durch Hydrolyse der Bindung Si II nach der Gleichung  $:\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow :\text{Si(OH)} + \text{H}_2$  entstanden und der Wasserstoff ( $26.8 \text{ ccm}$ ) des »Rückstandes« fast ganz (zu  $26.0 \text{ ccm}$ ) als Hydrid-Wasserstoff in der Form Si.H gebunden gewesen sein, entsprechend  $26.0/4 \text{ ccm} = 6.5 \text{ ccm Si}$  von dieser Bindungsform, da ja 1 Si-Atom 4 H-Alome (oder 1 ccm Si 4 ccm H) bindet. Weiter ist zu schließen, daß der im Rückstand befindliche O ( $30.2 \text{ ccm}$ ), abgesehen von einem ganz kleinen, hier zu vernachlässigenden Teile (höchstens  $0.8 \text{ ccm}$ ), nicht als Hydroxyl, sondern in der Form Si:O gebunden war, entsprechend  $30.2/2 \text{ ccm} = 15.1 \text{ ccm Si}$  von dieser Bindungsform. Insgesamt konnten also höchstens  $6.5 \text{ ccm} + 15.1 \text{ ccm} = 21.6 \text{ ccm}$  vierwertiges Si an H und O gebunden sein, d. h. mindestens  $26.3 \text{ ccm} - 21.6 \text{ ccm} = 4.7 \text{ ccm Si}$  mußten als elementares Silicium vorliegen<sup>1)</sup>.

**Versuch II.**  $49.1 \text{ ccm SiH}_4 + 137.0 \text{ ccm}$  Luft, d. s.  $28.5 \text{ ccm O}_2$  und  $108.5 \text{ ccm N}_2$ ;  $-137^\circ$ ; Luft in  $1/2$  Stde. zugeliefert. Reaktion zunächst ruhig und unter Bildung nur weißer Stoffe, später heftiger — schwache Verpuffungen — und mit Entstehung brauner Produkte.  $6.8 \text{ ccm SiH}_4$  unverändert, also  $42.3 \text{ ccm SiH}_4$  an der Reaktion beteiligt.  $52.2 \text{ ccm H}_2$ ,  $11.7 \text{ ccm H}_2\text{O}$ . Neue flüchtige Si-Verbindungen nicht entstanden.

Rückstand:  $42.3 \text{ ccm Si}$ ,  $41.4 \text{ ccm II}$ ,  $45.3 \text{ ccm O}$  entsprechend  $\text{SiH}_{0.98}\text{O}_{1.07}$ . Beim Behandeln mit 5-proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung bei  $0^\circ$  wurden die weißen Bestandteile in wenigen Stunden unter Entwicklung von etwa  $40 \text{ ccm H}_2$  zersetzt, während die brauen noch fast unverändert waren. Diese wurden erst bei mehrtägiger Einwirkung von warmer 25-proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung zerstört. Hierbei stieg das entwickelte  $\text{H}_2$ -Volumen auf  $59.5 \text{ ccm}$ . Die Übereinstimmung zwischen den Mengen des mit verd. Ammoniak schnell entwickelten Wasserstoffs ( $40 \text{ ccm}$ ) und des überhaupt im Rückstand be-

<sup>1)</sup> Wie oben erwähnt, ist es nicht sicher, daß es sich bei den braunen Reaktionsprodukten um elementares Silicium oder nur um dieses handelte. Die Analysenzahlen ließen sich auch erklären, wenn H- und O-Verbindungen von Si-Ketten ( $:\text{Si}.\text{Si};$   $:\text{Si}:\text{Si}$ : u. dergl.) vorgelegen hätten. Doch ist es unwahrscheinlich, daß die braunen Stoffe solche Verbindungen enthielten. Sie hätten dann wohl empfindlicher gegen Alkali sein müssen. Für die Richtigkeit unserer Auffassung sprechen besonders die Ergebnisse von Versuch II. Die Frage erschien uns nicht wichtig genug, um ihr weitere Zeit zu widmen.

findlichen Wasserstoffs (41.4 ccm) ließ wieder schließen, daß letzterer praktisch vollständig in der Bindung Si.H und infolgedessen der Sauerstoff (45.3 ccm) nicht als Si.OH, sondern als Si:O vorlag. Die Menge des an H und O gebundenen vierwertigen Si berechnete sich demzufolge zu  $40/4 \text{ ccm} + 45.3/2 \text{ ccm} = 32.6 \text{ ccm}$  und diejenige des elementaren Si zu  $42.3 \text{ ccm} - 32.6 \text{ ccm} = 9.7 \text{ ccm}$ . Dies stand im Einklang mit der gefundenen Gesamtmenge H<sub>2</sub>. Zu erwarten waren nämlich

aus 40 ccm :SiH ( $\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)} + \text{H}_2$ ) . . . . 40 ccm H<sub>2</sub>,  
aus 9.7 ccm elementarem Si ( $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ ) . . 19.4 ccm H<sub>2</sub>,  
zusammen 59 1/2 ccm H<sub>2</sub>;

d. i. zufällig genau das gefundene Volumen 59.5 ccm.

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung im Reaktionsverlauf bei den Versuchen I und II, obwohl bei II im Verhältnis zum vorhandenen SiH<sub>4</sub> weit mehr Sauerstoff angewandt und verbraucht, infolgedessen viel weniger SiH<sub>4</sub> unverändert geblieben war als bei I.

**Versuch III.** 50.0 ccm SiH<sub>4</sub> + 28.6 ccm reiner Sauerstoff<sup>1)</sup>; — 85°; O<sub>2</sub> in 45 Min. zugeleitet. Jede Blase entzündete sich. Braune und weiße Reaktionsprodukte. 23.1 ccm SiH<sub>4</sub> unverändert, also 26.9 ccm SiH<sub>4</sub> in Reaktion getreten. 32.2 ccm H<sub>2</sub>, 10.6 ccm H<sub>2</sub>O. Eine ganz kleine Menge einer destillierbaren Si-Verbindung (Si-Gehalt: 0.4, mg) von geringerer Flüchtigkeit als SiH<sub>4</sub> war diesmal entstanden; zu näherer Untersuchung reichte ihre Menge nicht aus.

Rückstand: 26.3 ccm Si, 20.0 ccm H, 46.6 ccm O entsprechend SiH<sub>0.75</sub>O<sub>1.77</sub>. Diese Bruttoformel bewies, daß der unverdünnte Sauerstoff das SiH<sub>4</sub> wesentlich weiter oxydiert hatte als der Luftsauerstoff bei I und II und daß (zumal auch noch braunes elementares Si entstanden war) ein wesentlicher Teil des H und O als OH an Si gebunden sein mußte. Mit 25-proz. Ammoniak bis zur fast vollständigen Zersetzung auch der dunklen Bestandteile behandelt, lieferte der Rückstand 34.2 ccm H<sub>2</sub>. Beim Hinzudestillieren des Ammoniaks zeigte sich, daß auch der obere, vorher glasklar erscheinende Teil des Reaktionsgefäßes einen zusammenhängenden Beschlag enthielt, der sich nun unter H<sub>2</sub>-Entwicklung trübte: ein Beweis, daß sich auch dort bei der Reaktion ein Oxydationsprodukt niedergeschlagen hatte. Offenbar hatte sich eine zunächst flüchtige Substanz in dieser Form nachträglich polymerisiert. Dies ist das charakteristische Verhalten des Prosiloxans SiH<sub>2</sub>(O), welches, frisch gebildet, monomolekular und flüchtig ist, sich nach kurzer Zeit an den Gefäßwandungen glasartig als Polymeres [SiH<sub>2</sub>(O)]<sub>n</sub> niederschlägt und durch Alkali unter Entstehung von Kieselsäure und Wasserstoff zersetzt wird<sup>2)</sup>. Es ist kaum zweifelhaft, daß die Oxydationsprodukte bei diesem Versuch zum erheblichen Teile aus Prosiloxan bestanden.

**Versuch IV** (ausführlichere Beschreibung am Schluß). 51.55 ccm SiH<sub>4</sub> + Mischung von 22.5 ccm O<sub>2</sub> und 227.1 ccm N<sub>2</sub><sup>3)</sup>, d. s. 9 Vol.-Proz. O<sub>2</sub> und 91 Vol.-Proz. N<sub>2</sub>. — 110°. O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Gemisch in 1 1/2 Stdn. hinzugeleitet.

<sup>1)</sup> Aus KMnO<sub>4</sub>.

<sup>2)</sup> vergl. Stock, Somieski und Wintgen, B. 50, 1766 [1917]; auch B. 52, 1851 [1919].

<sup>3)</sup> O<sub>2</sub> durch Erhitzen von KMnO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> aus NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung entwickelt; sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Entsprechend unserer Absicht verlief die Reaktion hier ruhiger als sonst, ohne Feuererscheinung und ersichtlich ohne stärkere örtliche Erhitzung. Das feste Reaktionsprodukt war schneeweiß und sicherlich frei von elementarem Silicium. 23.8 ccm SiH<sub>4</sub> unverändert; also 27.8 ccm SiH<sub>4</sub> oxydiert. 19.1 ccm H<sub>2</sub>, 9.6 ccm H<sub>2</sub>O. Auch diesmal ließ sich eine ganz kleine Menge (Si-Gehalt: wenige Zehntel mg) einer von SiH<sub>4</sub> verschiedenen destillierbaren Si-Verbindung nachweisen.

Rückstand: 27 ccm Si, 51 ccm H, 35 ccm O entsprechend SiH<sub>1.9</sub>O<sub>1.3</sub>. Diese Bruttoformel zeigte, daß auch hier an Si gebundenes Hydroxyl vorliegen mußte. Mit 25-proz. Ammoniak entwickelte der Rückstand in sehr glatter Reaktion 41.0 ccm H<sub>2</sub>. Unter der — zweifellos berechtigten — Voraussetzung, daß bei der Reaktion keine Substanzen mit Si-Si-Bindung entstanden waren, mußte man hieraus also schließen, daß im Rückstand 41 ccm H unmittelbar und der übrige Wasserstoff (51 ccm - 41 ccm = 10 ccm) als OH an Si<sup>1)</sup> gebunden waren. So ergab sich für den Rückstand die differenzierte Bruttoformel SiH<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.4</sub>O<sub>0.9</sub>. Die Substanz konnte demnach als eine Mischung von SiH<sub>2</sub>(O) mit SiH(OH)(O) oder SiO(OH)<sub>2</sub> (natürlich in polymerer Form, wie aus der Nichtflüchtigkeit zu schließen ist) betrachtet werden; z. B. berechnete sich für ein Gemisch von 80 Mol-Proz. SiH<sub>2</sub>(O) und 20 Mol-Proz. SiO(OH)<sub>2</sub> die Bruttoformel SiH<sub>1.6</sub>(OH)<sub>0.4</sub>O<sub>1.0</sub>. Die Übereinstimmung entsprach den Fehlern der Bestimmungen und Berechnungen. Hier, ohne das störende Dazwischenkommen des elementaren Siliciums, ließ sich also ein deutliches Bild von der Art des Rückstandes gewinnen.

Versuch V. 38.7 ccm Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 85.7 ccm Luft, d. s. 17.8 ccm O<sub>2</sub> und 67.9 ccm N<sub>2</sub>, -- 70°. Dauer der Oxydation 2 Stdn. Das Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> war bei den gewählten Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig. Die heftige Reaktion verlief äußerlich genau wie beim SiH<sub>4</sub>. Auch die Reaktionsprodukte waren ähnliche. Der feste »Rückstand« enthielt wieder braune und weiße Bestandteile. An Flüchtigem wurden nachgewiesen: 14.3 ccm unverändertes Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; also hatten 24.4 ccm Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> an der Reaktion teilgenommen; 6.9 ccm SiH<sub>4</sub>; 39.5 ccm H<sub>2</sub>; 6 ccm H<sub>2</sub>O; eine kleine Menge einer ziemlich schwer flüchtigen, sich allmählich polymerisierenden, durch Wasser langsam unter H<sub>2</sub>-Entwicklung hydrolysierten Si-Verbindung, vermutlich (Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O<sup>2)</sup> (etwa 1/2 ccm, als Gas berechnet). Das SiH<sub>4</sub> war aus dem Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> wohl sicher durch eine Nebenreaktion, nämlich durch die Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs, entstanden. Daß dieser auch bei niedrigen Temperaturen Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in SiH<sub>4</sub> verwandelt, haben wir wiederholt nachweisen können<sup>3).</sup>

Rückstand: 39.1 ccm Si, 18.4 ccm H, 28.9 ccm O entsprechend Si<sub>2</sub>H<sub>0.9</sub>O<sub>1.5</sub>; offenbar sehr reich an elementarem Silicium. Verhalten gegenüber Alkali nicht anders als bei den Versuchen mit SiH<sub>4</sub>.

Wir haben die Oxydation des Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> nicht näher untersucht, weil die Reaktionsmöglichkeiten dabei weniger durchsichtig sind als beim SiH<sub>4</sub>. Augenscheinlich vollzieht sie sich im wesentlichen wie beim SiH<sub>4</sub> und weicht nur in Kleinigkeiten (z. B. Bildung von weniger Wasser) ab.

<sup>1)</sup> Und 35 ccm - 10 ccm = 25 ccm O als Si:O.

<sup>2)</sup> vergl. Stock und Somieski, B. 53, 766 [1920].

<sup>3)</sup> vergl. z. B. die Reduktion von Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> zu SiH<sub>4</sub> durch den beim Selbstzerfall des B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> entstehenden nascierenden Wasserstoff (B. 54, A. 156 [1921]).

Die folgende Zusammenstellung vergleicht die Hauptdaten der SiH<sub>4</sub>-Versuche (Mengen in ccm Gas):

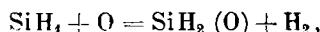
	I.	II.	III.	IV.
Oxydationsmittel:	Luft	Luft	Sauerstoff	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
Temperatur:	-85°	-137°	-85°	-110°
In Reaktion getret. SiH <sub>4</sub> :	26	42	27	28
»   »   » O <sub>2</sub> :	19	28 1/2	29	22 1/2
Entstand. H <sub>2</sub> :	31	52	32	19
»   H <sub>2</sub> O:	8	12	11	10
Bruttoformel des festen Rückstandes:	SiH <sub>1.4</sub> O <sub>1.15</sub>	SiH <sub>1.6</sub> O <sub>1.1</sub>	SiH <sub>0.75</sub> O <sub>1.8</sub>	SiH <sub>1.8</sub> O <sub>1.3</sub>

Im ganzen sind die Reaktionen trotz der Verschiedenheit im Verdünnungsgrad des Sauerstoffs und in den Temperaturen immer gleichartig verlaufen. Die (wahrscheinlich auf die Wärmeentwicklung in der Reaktionszone zurückzuführende) Entstehung elementaren Siliciums ist eine die übrigen Vorgänge wenig beeinflussende Nebenreaktion; bei Versuch IV blieb sie aus, und trotzdem erschienen auch hier Wasser und Wasserstoff, wenn auch dieser in merklich geringerer Menge.

Die Oxydation macht bei der ersten Oxydationsstufe des SiH<sub>4</sub>, beim SiH<sub>3</sub>(OH), bzw. dem hieraus entstehenden (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O nicht Halt: (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O trat nicht, oder höchstens in Spuren, auf; als verhältnismäßig beständiges Gas hätte es dem Nachweis nicht entgehen können. Die Si-haltigen Hauptprodukte der Oxydation sind die polymeren Formen von SiH<sub>2</sub>(O), SiH(OH)(O), SiO(OH)<sub>2</sub> u. dgl.

Das Wasser dürfte durch nachträgliche Wasserabspaltung aus bei der tiefen Reaktionstemperatur gebildeten, bei Zimmertemperatur nicht mehr beständigen Hydroxyl-Abkömmlingen des SiH<sub>4</sub> entstehen, z. B. nach SiH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> → SiH<sub>2</sub>(O) + H<sub>2</sub>O.

Überraschend ist das Auftreten des freien Wasserstoffs. Ein Teil von ihm entstammte dort, wo elementares Silicium entstand, sicherlich der thermischen Zersetzung von SiH<sub>4</sub>; darum größere H<sub>2</sub>-Mengen bei I., II. und III. als bei IV. Aber auch sonst trat freier Wasserstoff auf, wie IV. aufs deutlichste zeigte. Dies läßt sich nicht auf eine sekundäre Hydrolyse des SiH<sub>4</sub> oder der primären Oxydationsprodukte SiH<sub>2</sub>(O) usw. durch das bei der Reaktion gebildete Wasser (z. B. SiH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = SiH<sub>2</sub>(O) + 2H<sub>2</sub>) zurückführen, denn die gedachten Stoffe sind schon bei Zimmertemperatur zu widerstandsfähig gegen Wasser, als daß sie bei den tiefen Temperaturen in so hohem Maße hydrolysiert werden könnten. Man muß vielmehr annehmen, daß der Wasserstoff ein ursprüngliches Produkt der SiH<sub>4</sub>-Oxydation ist: etwa nach

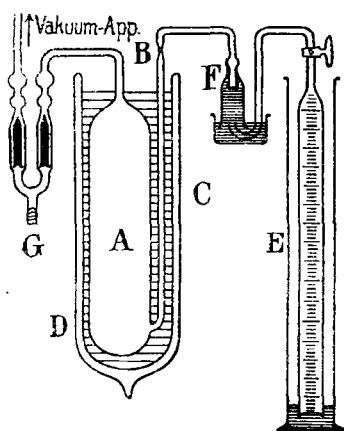


eine ungewöhnliche, nur durch die überwiegende Sauerstoff-Affinität des Si zu erklärende Reaktion, die an die Wielandsche Deutung gewisser organischer Oxydationen als »Dehydrierungen« erinnert.

Durch die Wasserstoff-Abspaltung sind auch die eigentümlichen Erscheinungen bei der Verbrennung der Siliciumhydride zu erklären: die explosionsartige Heftigkeit, der laute Knall bei der Selbstentzündung auch winziger Mengen. Diese Erscheinungen weichen durchaus von denjenigen ab, die man in ähnlichen Fällen beobachtet, z. B. bei dem ruhigen Feuerfangen des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs. Offenbar spielen sich bei der Selbstentzündung eines Siliciumhydrids nacheinander die folgenden Vorgänge ab: Einsetzen der Oxydation, Wasserstoff-Abspaltung, Bildung von Knallgas, Entzündung des letzteren, sobald die Temperatur durch die fortschreitende Reaktion hoch genug gestiegen ist.

#### Einzelheiten eines Versuchs.

Apparatur (s. die Abbildung): A Reaktionsgefäß (600 ccm Inhalt) mit dem engen, bei B noch verjüngten Seitenrohr C für die Zuleitung des oxydierenden Gases. D Kühlbad. E Meßrohr für das oxydierende Gas, mit Hahn und Ableitungsrohr. Letzteres endet unter dem porösen Ventil F<sup>1)</sup> in Quecksilber. Schwimmerventil G verbindet mit der Vakuum-Apparatur und der Quecksilber-Luftpumpe.



Durchführung der Reaktion (Versuch IV): Mischung von Sauerstoff und Stickstoff in bekanntem Verhältnis (9% O<sub>2</sub>, 91% N<sub>2</sub>) über Quecksilber hergestellt und in der Quecksilberwanne in das Meßrohr E gefüllt, dessen Hahn und Ableitungsrohr zunächst Quecksilber enthielten. Apparatur evakuirt. Im Meßkolben der Vakuum-Apparatur<sup>2)</sup> abgemessene Menge SiH<sub>4</sub> (51.55 ccm) nach A (mit flüssiger Luft gekühlt) destilliert. Ventil G geschlossen. A nebst Ansatzrohr C in Bad von -110°. Langsames Hinzuleiten (1½ Stdn.) des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches aus Meßrohr E durch das poröse Ventil F und das enge Rohr C zum SiH<sub>4</sub> in

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 23, 34 [1917].

<sup>2)</sup> Wegen der Einzelheiten des Vakuum-Verfahrens vergl. unsere früheren Mitteilungen.

A<sup>1</sup>); hierzu wurde die Menge des Quecksilbers in dem E umgebenden Zylinder durch Zutropfenlassen von Quecksilber langsam und gleichmäßig erhöht. Abschmelzen des Rohres C bei B. Die nicht verbrauchte Menge der Sauerstoff-Stickstoff-Mischung im Meßrohr, in dessen Ableitungsrohr und in dem zwischen B und F liegenden Teile des Rohres C zurückgemessen und von dem ursprünglich abgemessenen Volumen der Mischung in Abzug gebracht. Verbraucht: 249.6 ccm Gasgemisch mit 22.5 ccm O<sub>2</sub> und 227.1 ccm N<sub>2</sub>.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte: A in kalter flüssiger Luft (Temperatur durch Einleiten von Wasserstoff erniedrigt, damit sich das SiH<sub>4</sub> vollständig kondensiert) längere Zeit gekühlt. Nichtkondensiertes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff (ganz frei von Sauerstoff; Pyrogallol-Probe) abgepumpt, über Quecksilber aufgefangen und gemessen; H<sub>2</sub>-Bestimmung durch Explosion mit O<sub>2</sub> und auch mit Palladium-Natriumpikrat-Reagens nach Paal und Amberger<sup>2</sup>): 19.1 ccm H<sub>2</sub>.

Nun A auf -140°. Das unveränderte, bei dieser Temperatur leicht flüchtige SiH<sub>4</sub> abgepumpt, über Quecksilber aufgefangen, gemessen (23.8 ccm; in Reaktion getreten also 51.55 ccm - 23.8 ccm = 27.8 ccm SiH<sub>4</sub>) und auf Reinheit geprüft (Tensionen gleich denjenigen des reinen SiH<sub>4</sub>; mit Natronlauge genau das vierfache Volumen H<sub>2</sub> entwickelt entsprechend der Gleichung SiH<sub>4</sub> + 2 Na OH + H<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 4 H<sub>2</sub>). Jetzt A auf -80°. Abpumpen noch einer sehr kleinen Menge eines Si-haltigen Gases<sup>3</sup>); Si-Gehalt zu etwa 0.5 mg (entsprechend 1/2 ccm SiH<sub>4</sub>) bestimmt. Beim Erwärmen von A auf Zimmertemperatur entwischen weiter nur noch 0.0077 g = 9.58 ccm (als Gas) reines, von Si-Verbindungen freies Wasser (Tension bei 0° 5 mm; Schmp. scharf 0°; beim Zusammenbringen mit Alkali keine H<sub>2</sub>-Entwicklung; Blaufärbung entwässerten Kupfersulfats).

Der nichtflüchtige Rückstand in A: Berechnung der Brutt Zusammensetzung (alles als ccm Gas von 0° und 760 mm):

Angewandt	Si 51.6 (SiH <sub>4</sub> )	H 206.2 (51.55 SiH <sub>4</sub> )	O 45.0 (22.5 O <sub>2</sub> )
Wiedergefunden im Flüchtigen	23.8 (SiH <sub>4</sub> ) ca. 0.5 (Si-haltiges Gas)	38.2 (19.1 H <sub>2</sub> ) 95.2 (23.8 SiH <sub>4</sub> ) 19.2 (9.6 H <sub>2</sub> O) ca. 2 (Si-haltiges Gas <sup>3</sup> ))	9.6 (9.6 H <sub>2</sub> O)
zusammen	24 1/3	155	9.6
Also im Rückstand	27 Si	51 H	35 O

Dies entspricht der Bruttoformel SiH<sub>1.9</sub>O<sub>1.8</sub>.

<sup>1</sup>) Hierbei reagierte anfangs etwas SiH<sub>4</sub> in Rohr C bei Zimmertemperatur; da dessen Volumen aber im Verhältnis zum Volumen des Reaktionsgefäßes A ganz geringfügig war, betrug der dadurch entstehende Fehler nur wenige Zehntel Prozent und konnte vernachlässigt werden.

<sup>2</sup>) B. 43, 243 [1910].

<sup>3</sup>) Da sich die Natur dieses Gases wegen der zu kleinen Menge nicht feststellen ließ, kommt hier eine geringe Unsicherheit in die Berechnung hinein.

Der Rückstand war rein weiß und ersichtlich frei von elementarem Silicium. Es wurden nun im Vakuum einige ccm luftfreies 25-proz. Ammoniak hinzudestilliert (A in flüssiger Luft gekühlt). In glatter Reaktion entstanden bei Zimmertemperatur innerhalb 12 Stdn. 41,0 ccm Wasserstoff, die (A dabei wieder mit flüssiger Luft gekühlt) abgepumpt wurden. Weiteres 24-stünd. Stehen der Substanz in Berührung mit dem Ammoniak gab keine Wasserstoff-Entwicklung mehr. Dem Reaktionsschema :SiH + H<sub>2</sub>O == :Si(OH) + H<sub>2</sub> zufolge entsprachen 41 ccm bei der Hydrolyse entstandener Wasserstoff 41 ccm an Si gebundenem Wasserstoff im »Rückstand«. Da dieser insgesamt 51 ccm H enthielt, folgte, daß die übrigen 10 ccm H als OH an Si gebunden waren. Somit mußten auch 10 ccm O als OH vorhanden gewesen sein, und es blieben 35 ccm — 10 ccm = 25 ccm O übrig, die in der Form :Si:O gebunden waren. Der Rückstand enthielt also 27 ccm Si, 41 ccm H, 10 ccm OH, 25 ccm O. Dies entsprach der differenzierten Bruttoformel SiH<sub>1,5</sub>(OH)<sub>0,4</sub>O<sub>0,9</sub>. Wie schon angeführt wurde, berechnete sich für eine Mischung von 80 Mol-Proz. SiH<sub>2</sub>(O) (Prosilan) und 20 Mol-Proz. SiO(OH)<sub>2</sub> (Kieselsäure) die Bruttoformel SiH<sub>1,6</sub>(OH)<sub>0,4</sub>O<sub>1,0</sub>.

---

#### 435. P. Friedländer und A. Simon: Über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen.

(Eingegangen am 2. November 1922.)

Bei gelinder Enwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen in siedendem Benzin erhielten E. Lippmann und I. Pollak<sup>1)</sup>, bei vorsichtigem Arbeiten in einer Ausbeute von 70% der Theorie, eine Verbindung von der Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.S<sub>2</sub>.Cl, der sie die Formel eines Anthracen-dithiochlorids zuschrieben. Die Verbindung bildete, aus Pyridin umkristallisiert, schöne, hellgelbe Kryställchen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin und Nitro-benzol unlöslich oder äußerst schwer löslich waren, von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert wurden und scharf bei 212° schmolzen; bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wurde ein in Lauge orangerot löslicher, schwefel- und chlorhaltiger Körper erhalten, für den sie die Formel C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.S.ClH.SH(!) vermuten.

Wir konnten diese Angaben nicht bestätigen. Anthracen reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorschwefel (mit oder ohne Zusatz von Benzin) sehr energisch unter Salzsäure-Entwicklung. Die hierbei fast quantitativ entstehende Verbindung besitzt die Zusammensetzung und zweifellos auch die Konstitution eines Anthracen- besser Anthryl-9-dithiochl.

---

1) B. 34, 2767 [1901].