

434. Alfred Stock und Carl Somieski: Siliciumwasserstoffe, XI.: Die Einwirkung von Sauerstoff auf SiH_4 und Si_2H_6 .

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

(Eingegangen am 4. November 1922.)

Eine charakteristische, die Handhabung erschwerende Eigenschaft der flüchtigen Siliciumhydride, SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 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_4 über $\text{SiH}_3(\text{OH})$ (aus dem sofort gasförmiges Disiloxan, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, entsteht) und $\text{SiH}_2(\text{O})$, verlaufen und die Zwischenkörper bequemer zugänglich machen werde als auf dem umständlichen Wege über die Hydrolyse der Halogenide SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 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 sauerstoffreicher 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_4 und Si_2H_6 . Als Oxydationsmittel dienten Sauerstoff, Luft und noch sauerstoffärmere Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff. Wir milderten die Reaktion, indem wir das Oxydationsmittel in der Kälte, bei -70° bis -140° , unter stark vermindertem 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-Verfahren¹⁾ — 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:

¹⁾ vergl. B. 54, A. 142 [1921].

1. Unangegriffenes Hydrid; bei der Oxydation des Si_2H_6 auch 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 oxydierende Gas zuführenden Rohres ansetzte, teils als leichter, flockig niedersinkender 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) zienlich 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-ameisensäure-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 (H_2O ; Si) als »ccm Normalgas« angegeben, wodurch die stöchiometrische Vergleichung erleichtert wird.

Versuch I. 62.3 ccm SiH_4 + 91.9 ccm trockne, CO_2 -freie Luft, d. s. 19.2 ccm O_2 und 72.7 ccm N_2 . Volumen des Reaktionsgefäßes, wie auch bei allen folgenden Versuchen: 600 ccm. Reaktionstemperatur: -85° . Die Luft trat im Laufe von 1 Stde. gleichmäßig zum SiH_4 . Festes Reaktionsprodukt größtenteils bräunlich. Nach der Reaktion nachgewiesen: 36.0 ccm unverändertes SiH_4 (62.3 ccm $-$ 36.0 ccm $=$ 26.3 ccm SiH_4 hatten sich also an der Reaktion beteiligt), 31 ccm H_2 , 8.2 ccm H_2O (als Gas bei 0° , 760 mm). Neue flüchtige Si-Verbindungen nicht vorhanden.

Fester »Rückstand«: Brutto-Zusammensetzung: 26.3 ccm Si (ebenfalls als »Normalgas«; s. oben), 26.8 ccm H. 30.2 ccm O entsprechend der Bruttoformel $\text{SiH}_{1.08}\text{O}_{1.15}$. Beim Behandeln mit verd. NH_3 -Lösung entstanden Kieselsäure und 26.0 ccm H_2 ; der braune Bestandteil blieb fast unangegriffen zurück. Weil nicht anzunehmen war, daß hier Si-Si-Bindungen vorlagen (die durch Alkali unter H_2 -Entwicklung gespalten werden), so muß der mit Ammoniak entwickelte Wasserstoff durch Hydrolyse der Bindung Si H nach der Gleichung $:\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow :\text{Si}(\text{OH}) + \text{H}_2$ entstanden und der Wasserstoff (26.8 ccm) des »Rückstandes« fast ganz (zu 26.0 ccm) als Hydrid-Wasserstoff in der Form Si. H gebunden gewesen sein, entsprechend 26.0/4 ccm $=$ 6.5 ccm Si von dieser Bindungsform, da ja 1 Si-Atom 4 H-Atome (oder 1 ccm Si 4 ccm H) bindet. Weiter ist zu schließen, daß der im Rückstand befindliche O (30.2 ccm), abgesehen von einem ganz kleinen, hier zu vernachlässigenden Teile (höchstens 0.8 ccm), nicht als Hydroxyl, sondern in der Form Si:O gebunden war, entsprechend 30.2/2 ccm $=$ 15.1 ccm Si von dieser Bindungsform. Insgesamt konnten also höchstens 6.5 ccm + 15.1 ccm $=$ 21.6 ccm vierwertiges Si an H und O gebunden sein, d. h. mindestens 26.3 ccm $-$ 21.6 ccm $=$ 4.7 ccm Si mußten als elementares Silicium vorliegen¹⁾.

Versuch II. 49.1 ccm SiH_4 + 137.0 ccm Luft, d. s. 28.5 ccm O_2 und 108.5 ccm N_2 ; -137° ; Luft in $\frac{1}{2}$ Stde. zugeleitet. Reaktion zunächst ruhig und unter Bildung nur weißer Stoffe, später heftiger — schwache Verpuffungen — und mit Entstehung brauner Produkte. 6.8 ccm SiH_4 unverändert, also 42.3 ccm SiH_4 an der Reaktion beteiligt. 52.2 ccm H_2 , 11.7 ccm H_2O . Neue flüchtige Si-Verbindungen nicht entstanden.

Rückstand: 42.3 ccm Si, 41.4 ccm H, 45.3 ccm O entsprechend $\text{SiH}_{0.98}\text{O}_{1.07}$. Beim Behandeln mit 5-proz. NH_3 -Lösung bei 0° wurden die weißen Bestandteile in wenigen Stunden unter Entwicklung von etwa 40 ccm H_2 zersetzt, während die braunen noch fast unverändert waren. Diese wurden erst bei mehrtägiger Einwirkung von warmer 25-proz. NH_3 -Lösung zerstört. Hierbei stieg das entwickelte H_2 -Volumen auf 59.5 ccm. Die Übereinstimmung zwischen den Mengen des mit verd. Ammoniak schnell entwickelten Wasserstoffs (40 ccm) und des überhaupt im Rückstand be-

¹⁾ 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 ($:\text{Si}:\text{Si}:$, $:\text{Si}:\text{Si}:\text{Si}:$ 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_2 . Zu erwarten waren nämlich

aus 40 ccm SiH (:SiH + H ₂ O → :Si(OH) + H ₂) 40	ccm H ₂ ,
aus 9.7 ccm elementarem Si (Si + 2H ₂ O → SiO ₂ + 2H ₂)	. 19.4	ccm H ₂ ,
	zusammen 59 1/2	ccm H ₂ ;

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 SiH₄ weit mehr Sauerstoff angewandt und verbraucht, infolgedessen viel weniger SiH₄ unverändert geblieben war als bei I.

Versuch III. 50.0 ccm SiH₄ + 28.6 ccm reiner Sauerstoff¹⁾; — 85°; O₂ in 45 Min. zugeleitet. Jede Blase entzündete sich. Braune und weiße Reaktionsprodukte. 23.1 ccm SiH₄ unverändert, also 26.9 ccm SiH₄ in Reaktion getreten. 32.2 ccm H₂. 10.6 ccm H₂O. Eine ganz kleine Menge einer destillierbaren Si-Verbindung (Si-Gehalt: 0.4 mg) von geringerer Flüchtigkeit als SiH₄ 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_{0.75}O_{1.77}. Diese Bruttoformel bewies, daß der unverdünnte Sauerstoff das SiH₄ 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 H₂. Beim Hinzudestillieren des Ammoniaks zeigte sich, daß auch der obere, vorher glasklar erscheinende Teil des Reaktionsgefäßes einen zusammenhängenden Beschlag enthielt, der sich nun unter H₂-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 SiH₂(O), welches, frisch gebildet, monomolekular und flüchtig ist, sich nach kurzer Zeit an den Gefäßwänden glasartig als Polymeres [SiH₂(O)]_x niederschlägt und durch Alkali unter Entstehung von Kieselsäure und Wasserstoff zersetzt wird²⁾. Es ist kaum zweifelhaft, daß die Oxydationsprodukte bei diesem Versuche zum erheblichen Teile aus Prosiloxan bestanden.

Versuch IV (ausführlichere Beschreibung am Schluß). 51.55 ccm SiH₄ + Mischung von 22.5 ccm O₂ und 227.1 ccm N₂³⁾, d. s. 9 Vol.-Proz. O₂ und 91 Vol.-Proz. N₂. — 110°. O₂-N₂-Gemisch in 1 1/2 Stdn. hinzugeleitet.

¹⁾ Aus KMnO₄.

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

³⁾ O₂ durch Erhitzen von KMnO₄, N₂ aus NH₄NO₂-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_4 unverändert; also 27.8 ccm SiH_4 oxydiert. 19.1 ccm H_2 . 9.6 ccm H_2O . Auch diesmal ließ sich eine ganz kleine Menge (Si-Gehalt: wenige Zehntel mg) einer von SiH_4 verschiedenen destillierbaren Si-Verbindung nachweisen.

Rückstand: 27 ccm Si, 51 ccm H, 35 ccm O entsprechend $\text{SiH}_{1.9}\text{O}_{1.3}$. 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_2 . 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 Si¹⁾ gebunden waren. So ergab sich für den Rückstand die differenzierte Bruttoformel $\text{SiH}_{1.5}(\text{OH})_{0.4}\text{O}_{0.9}$. Die Substanz konnte demnach als eine Mischung von $\text{SiH}_2(\text{O})$ mit $\text{SiH}(\text{OH})(\text{O})$ oder $\text{SiO}(\text{OH})_2$ (natürlich in polymerer Form, wie aus der Nichtflüchtigkeit zu schließen ist) betrachtet werden; z. B. berechnete sich für ein Gemisch von 80 Mol-Proz. $\text{SiH}_2(\text{O})$ und 20 Mol-Proz. $\text{SiO}(\text{OH})_2$ die Bruttoformel $\text{SiH}_{1.6}(\text{OH})_{0.4}\text{O}_{1.0}$. Die Übereinstimmung entsprach den Fehlergrenzen der Bestimmungen und Berechnungen. Hier, ohne das störende Dazwischentreten des elementaren Siliciums, ließ sich also ein deutliches Bild von der Art des Rückstandes gewinnen.

Versuch V. 38.7 ccm Si_2H_6 + 85.7 ccm Luft, d. s. 17.8 ccm O_2 und 67.9 ccm N_2 . — 70°. Dauer der Oxydation 2 Std. Das Si_2H_6 war bei den gewählten Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig. Die heftige Reaktion verlief äußerlich genau wie beim SiH_4 . Auch die Reaktionsprodukte waren ähnliche. Der feste »Rückstand« enthielt wieder braune und weiße Bestandteile. An Flüchtigem wurden nachgewiesen: 14.3 ccm unverändertes Si_2H_6 ; also hatten 24.4 ccm Si_2H_6 an der Reaktion teilgenommen; 6.9 ccm SiH_4 ; 39.5 ccm H_2 ; 6 ccm H_2O ; eine kleine Menge einer ziemlich schwer flüchtigen, sich allmählich polymerisierenden, durch Wasser langsam unter H_2 -Entwicklung hydrolysierten Si-Verbindung, vermutlich $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}^2)$ (etwa $\frac{1}{2}$ ccm, als Gas berechnet). Das SiH_4 war aus dem Si_2H_6 wohl sicher durch eine Nebenreaktion, nämlich durch die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs, entstanden. Daß dieser auch bei niedrigen Temperaturen Si_2H_6 in SiH_4 verwandelt, haben wir wiederholt nachweisen können³⁾.

Rückstand: 39.1 ccm Si, 18.4 ccm H, 28.9 ccm O entsprechend $\text{Si}_2\text{H}_{0.9}\text{O}_{1.5}$; offenbar sehr reich an elementarem Silicium. Verhalten gegenüber Alkali nicht anders als bei den Versuchen mit SiH_4 .

Wir haben die Oxydation des Si_2H_6 nicht näher untersucht, weil die Reaktionsmöglichkeiten dabei weniger durchsichtig sind als beim SiH_4 . Augenscheinlich vollzieht sie sich im wesentlichen wie beim SiH_4 und weicht nur in Kleinigkeiten (z. B. Bildung von weniger Wasser) ab.

¹⁾ Und 35 ccm — 10 ccm = 25 ccm O als Si:O.

²⁾ vergl. Stock und Somieski, B. 53, 766 [1920].

³⁾ vergl. z. B. die Reduktion von Si_2H_6 zu SiH_4 durch den beim Selbstzerfall des B_2H_6 entstehenden naszierenden Wasserstoff (B. 54, A. 156 [1921]).

Die folgende Zusammenstellung vergleicht die Hauptdaten der SiH_4 -Versuche (Mengen in ccm Gas):

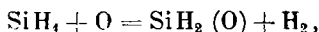
	I.	II.	III.	IV.
Oxydationsmittel:	Luft	Luft	Sauerstoff	10% O_2 + 90% N_2
Temperatur:	-85°	-137°	-85°	-110°
In Reaktion getret. SiH_4 :	26	42	27	28
„ „ „ O_2 :	19	28 1/2	29	22 1/2
Entstand. H_2 :	31	52	32	19
„ H_2O :	8	12	11	10
Bruttoformel des festen Rückstandes:	$\text{SiH}_{1.0}\text{O}_{1.15}$	$\text{SiH}_{1.0}\text{O}_{1.1}$	$\text{SiH}_{0.75}\text{O}_{1.8}$	$\text{SiH}_{1.8}\text{O}_{1.3}$

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_4 , beim $\text{SiH}_3(\text{OH})$, bzw. dem hieraus entstehenden $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ nicht Halt: $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ 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 $\text{SiH}_2(\text{O})$, $\text{SiH}(\text{OH})(\text{O})$, $\text{SiO}(\text{OH})_2$ u. dgl.

Das Wasser dürfte durch nachträgliche Wasserabspaltung aus bei der tiefen Reaktionstemperatur gebildeten, bei Zimmertemperatur nicht mehr beständigen Hydroxyl-Abkömmlingen des SiH_4 entstehen, z. B. nach $\text{SiH}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiH}_2(\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$.

Überraschend ist das Auftreten des freien Wasserstoffs. Ein Teil von ihm entstammte dort, wo elementares Silicium entstand, sicherlich der thermischen Zersetzung von SiH_4 ; darum größere H_2 -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_4 oder der primären Oxydationsprodukte $\text{SiH}_2(\text{O})$ usw. durch das bei der Reaktion gebildete Wasser (z. B. $\text{SiH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_2(\text{O}) + 2\text{H}_2$) 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_4 -Oxydation ist: etwa nach

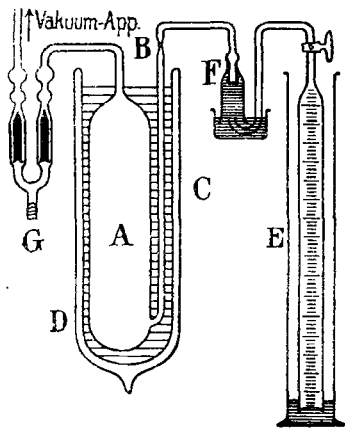


eine ungewöhnliche, nur durch die überwiegende Sauerstoff-Affinität des Si zu erklärende Reaktion, die an die Wielsche Deutung gewisser organischer Oxydationen als »Dehydrierungen« erinnert.

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 F¹⁾ 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% O₂, 91% N₂) über Quecksilber hergestellt und in der Quecksilberwanne in das Meßrohr E gefüllt, dessen Hahn und Ableitungsrohr zunächst Quecksilber enthielten. Apparatur evakuiert. Im Meßkolben der Vakuum-Apparatur²⁾ abgemessene Menge SiH₄ (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 SiH₄ in

¹⁾ Z. El. Ch. 23, 34 [1917].

²⁾ Wegen der Einzelheiten des Vakuum-Verfahrens vergl. unsere früheren Mitteilungen.

A¹⁾; 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. Verbrauch: 249.6 ccm Gasgemisch mit 22.5 ccm O₂ und 227.1 ccm N₂.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte: A in kalter flüssiger Luft (Temperatur durch Einleiten von Wasserstoff erniedrigt, damit sich das SiH₄ vollständig kondensierte) längere Zeit gekühlt. Nichtkondensiertes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff (ganz frei von Sauerstoff; Pyrogallol-Probe) abgepumpt, über Quecksilber aufgefangen und gemessen; H₂-Bestimmung durch Explosion mit O₂ und auch mit Palladium-Natriumpikrat-Reagens nach Paal und Amberger²⁾: 19.1 ccm H₂.

Nun A auf -140°. Das unveränderte, bei dieser Temperatur leicht flüchtige SiH₄ abgepumpt, über Quecksilber aufgefangen, gemessen (23.8 ccm; in Reaktion getreten also 51.55 ccm - 23.8 ccm = 27.8 ccm SiH₄) und auf Reinheit geprüft (Tensionen gleich denjenigen des reinen SiH₄; mit Natronlauge genau das vierfache Volumen H₂ entwickelt entsprechend der Gleichung $\text{SiH}_4 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4 \text{H}_2$). Jetzt A auf -80°. Abpumpen noch einer sehr kleinen Menge eines Si-haltigen Gases³⁾; Si-Gehalt zu etwa 0.5 mg (entsprechend 1/2 ccm SiH₄) bestimmt. Beim Erwärmen von A auf Zimmertemperatur entweichen 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 H₂-Entwicklung; Blaufärbung entwässerten Kupfersulfats).

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

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

Dies entspricht der Bruttoformel SiH_{1.9}O_{1.8}.

¹⁾ Hierbei reagierte anfangs etwas SiH₄ 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.

²⁾ B. 43, 243 [1910].

³⁾ 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 Std. 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 $\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si(OH)} + \text{H}_2$ 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 $\text{SiH}_{1,5}(\text{OH})_{0,4}\text{O}_{0,9}$. Wie schon angeführt wurde, berechnete sich für eine Mischung von 80 Mol-Proz. $\text{SiH}_2(\text{O})$ (Prosilan) und 20 Mol-Proz. SiO(OH)_2 (Kieselsäure) die Bruttoformel $\text{SiH}_{1,6}(\text{OH})_{0,4}\text{O}_{1,0}$.

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

(Eingegangen am 2. November 1922.)

Bei gelinder Einwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen in siedendem Benzin erhielten E. Lippmann und I. Pollak¹⁾, bei vorsichtigem Arbeiten in einer Ausbeute von 70% der Theorie, eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{S}_2\text{Cl}$, der sie die Formel eines Anthracen-dithiochlorids zuschrieben. Die Verbindung bildete, aus Pyridin umkrystallisiert, 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 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{S.ClH.SH}$ (1) 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-dithiochlor-

¹⁾ B. 34, 2767 [1901].