

beider Körper zeigte in der That, dass sie mit einander identisch sind. Beide Körper sind in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich, schwer dagegen in Benzol, aus dem kleine Mengen am zweckmässigsten umkrystallisirt werden. Beide zeigten den gleichen Schmelzpunkt von 169—170°. Beide reduciren Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalisches Silbernitrat. Die alkalischen Lösungen beider bräunen sich an der Luft. Die wässrigen Lösungen beider geben mit essigsauerm Blei keinen Niederschlag, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak. Beide sublimiren beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Da diese Reactionen nicht nur an dem von uns dargestellten Körper ausgeführt wurden, sondern da Renard dieselben als charakteristisch für den seinigen angiebt, so ist die Annahme, dass unsere beiderseitigen Körper verschieden seien, hinfällig und wir nehmen daher keinen Anstand zu behaupten, dass das sogenannte Isobenzoglykol Renard's mit Hydrochinon zu identificiren ist. Wir bemerken schliesslich, dass die Umwandlung des Benzols in Hydrochinon keine glatte ist, indem wir aus 20 ccm Benzol im günstigsten Falle etwa 2 g rohes Hydrochinon erhielten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

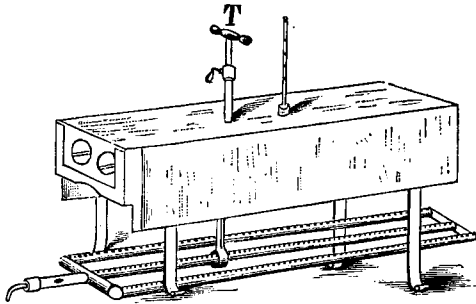
### 366. L. Gattermann und K. Weinlig: Zur Kenntniss der Siliciumverbindungen.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Im 22. Jahrgang dieser Berichte, S. 186 hat der Eine von uns eine bequeme Methode beschrieben, nach welcher man in sehr einfacher Weise aus Kieselsäure sowohl freies Silicium sowie aus diesem die verschiedensten Derivate dieses Elementes, wie  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$  etc. gewinnen kann (durch Reduction der Kieselsäure mit Magnesiumpulver). Wie in der oben citirten Mittheilung bereits angegeben, hängt die Ausbeute an  $\text{SiCl}_4$ , welches man beim Ueberleiten von Chlor über das Reductionsgemisch erhält, sowie an  $\text{SiHCl}_3$ , welches durch Einwirkung von Salzsäure auf das von Magnesiumoxyd befreite Reductionsproduct gewonnen wird, wesentlich von der Temperatur, bei welcher man arbeitet, ab. Da nach privaten Mittheilungen von verschiedenen Seiten bei der Wiederholung der Versuche die Ausbeute an  $\text{SiCl}_4$  durchaus nicht die von dem Einen von uns angegebene erreichte, und mehrfach die Darstellung von Siliciumchloroform überhaupt nicht gelang, so haben wir uns der Arbeit unterzogen, die Versuchsbedingungen, insbesondere die günstigste Temperatur, genauer zu ermitteln und sind wir heute in der Lage, die Versuchsbedingungen

so genau anzugeben, dass die Darstellung von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiHCl}_3$  darnach sicher gelingt.

Da, wie bereits erwähnt, die Temperatur, auf welche das rohe Silicium erhitzt wird, für das Gelingen der Reaction von grösster Bedeutung ist, so nahmen wir das Erhitzen nicht wie früher auf einem Verbrennungsofen vor, da unter diesen Verhältnissen keine genaue Temperaturbestimmung möglich ist, sondern wir bedienten uns hierbei eines sogen. Bombenofens, wie solche zum Erhitzen beiderseitig geschlossener Röhren (z. B. für Analysen nach Carius etc.) benutzt werden. Wir wollen an dieser Stelle die Beschreibung eines verbesserten Modelles dieser Oefen, welches nach den Angaben des Einen von uns die Firma C. Desaga & Co. hierselbst angefertigt hat, und welches im hiesigen Laboratorium seit zwei Jahren in etwa



20 Exemplaren zur vollsten Zufriedenheit benutzt wird, folgen lassen. Dasselbe unterscheidet sich von den bisherigen Constructionen dadurch, dass das Erhitzen nicht durch einen auf der Tischplatte stehenden Reihenbrenner, sondern durch drei mit einander verbundene Röhren, welche kleine runde Oeffnungen enthalten und durch einen verstellbaren Trieb *T* hoch und niedrig gestellt werden können, bewirkt wird. Diese Einrichtung bietet zwei wesentliche Vortheile: einerseits lässt sich die Temperatur durch Verschieben der Brenneröhren bei weitem besser reguliren als beim Erhitzen mit einem Reihenbrenner; andererseits ist der Gasverbrauch ein viel geringerer, da man die Flammen dem eisernen Schutzmantel näher bringen kann, als dies bei dem alten Modell möglich ist. Vergleichende Temperaturbestimmungen haben ergeben, dass das in dem mittleren Tubus des Ofens befindliche Thermometer die in dem Einschmelzrohr herrschende Temperatur bis auf wenige Grade genau anzeigt.

#### Darstellung von Siliciumtetrachlorid.

Zur Darstellung des Siliciumtetrachlorids bedienten wir uns des gleichen Apparates, welcher in der oben citirten Mittheilung beschrieben ist. Die mit dem Reductionsgemisch gefüllte Glasröhre be-

fand sich in einem beiderseitig offenen eisernen Rohre, welches in dem soeben beschriebenen Bombenofen erhitzt wurde. Verschiedene Versuche ergaben, dass bei einer Temperatur von  $300-310^{\circ}$  die beste Ausbeute an  $\text{SiCl}_4$  erhalten wird, und zwar gewannen wir aus 1 Theil Magnesium bis zu 3 Theilen rohes Chlorsilicium.

#### Darstellung von Siliciumchloroform.

Auch zur Darstellung von  $\text{SiHCl}_3$  verfahren wir wie früher, nur nahmen wir die Erhitzung in der soeben beschriebenen Weise vor. Als günstigste Temperatur erwies sich in diesem Falle eine solche von  $450-500^{\circ}$ . Dieselbe wurde mit Hülfe eines flüssige Kohlensäure enthaltenden Quecksilberthermometers bestimmt.

#### Siliciumhexachlorid.

Als wir das bei der Darstellung von  $\text{SiCl}_4$  erhaltene Rohproduct der fractionirten Destillation unterwarfen, hinterblieb, nachdem das bei  $57^{\circ}$  siedende Tetrachlorid übergegangen war, ein nicht unbedeutlicher Rückstand und erhielten wir aus diesem bei weiterer Destillation eine Fraction, welche constant bei  $145-146^{\circ}$  überging. Wir vermutheten, dass diese aus Siliciumhexachlorid,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , welches bei jener Temperatur siedet, bestehe, und ergab eine Analyse, dass dieser Körper in der That vorlag.

Ein dünnwandiges Glaskügelchen, in welchem sich 0.4071 g Substanz befand, wurde in einem dickwandigen Glasrohr mit Hülfe eines Glasstabes unter verdünntem Ammoniak zerdrückt, dann der Inhalt des Rohres nach erfolgter Zersetzung in eine Platinschale gespült, auf dem Wasserbade bis zur Trockne erhitzt und schliesslich über freier Flamme geglüht. Wir erhielten so 0.1816 g  $\text{SiO}_2 = 0.08475$  g  $\text{Si} = 20.817$  pCt. Si. Die Verbindung  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  erfordert 20.818 pCt. Si. Auch der Chlorgehalt stimmte auf die gleiche Formel. Was die Ausbeute anbelangt, so wurden aus 50 g rohem Chlorsilicium 10 g reines  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gewonnen, sodass dieser bislang so äusserst schwierig darstellbare Körper damit zu einem verhältnissmässig leicht zugänglichen wird. Da wir im Besitz grösserer Mengen dieses bisher nur selten dargestellten Körpers waren, so haben wir denselben in verschiedenen Richtungen einer näheren Untersuchung unterzogen. Der Schmelzpunkt des Siliciumhexachlorides liegt nach Troost und Hautefeuille, welche dasselbe durch Einwirkung von  $\text{SiCl}_4$  auf geschmolzenes Silicium erhielten, bei  $-14^{\circ}$ , während Friedel, welcher den Körper durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf  $\text{Si}_2\text{J}_6$  darstellte, den Schmelzpunkt  $-1^{\circ}$  fand. Unser Präparat erstarrte in einer Kältemischung vollkommen zu grossen Krystallblättern, welche den Angaben Friedels entsprechend bei  $-1^{\circ}$  schmolzen.

Ferner soll nach den Angaben von Troost und Hautefeuille der Körper durch verdünntes Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung

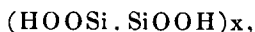
und Abscheidung von Silicium zersetzt werden. Letztere Angabe ist unrichtig; reines  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  liefert mit Ammoniak zwar Wasserstoff, allein keine Spur von Silicium, sondern nur rein weisse gallertartige Kieselsäure. Troost und Hautefeuille scheinen demnach ein unreines Chlorid in Händen gehabt zu haben. — Wir haben ferner versucht, aus dem Hexachlorid, Chlorbenzol und Natrium das noch unbekannte Hexaphenylsilicium darzustellen. Die Reaction verläuft in durchaus glatter Weise; allein das Reactionsproduct erwies sich als das bei  $231^\circ$  schmelzende Siliciumtetraphenyl. Da auch das Siliciumchloroform, wie in der oben citirten Mittheilung angegeben, bei der gleichen Reaction nicht Silicotriphenylmethan, sondern auch das Tetraderivat liefert, so scheint es, dass, wie in der Reihe des Kohlenstoffs sich gern das Triphenylmethan z. B. aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bildet, in der Reihe des Siliciums eine sehr grosse Neigung zur Bildung des Tetraderivates vorhanden ist.

#### Silicooxalsäure.

Silicooxalsäure ist bereits von Friedel und Ladenburg (Ann. d. Chem. 203, 250) durch Zersetzung des Siliciumhexajodides mit Wasser dargestellt und näher untersucht worden. Wie aus den in jener Abhandlung mitgetheilten Analysen hervorgeht, war die so erhaltene Säure nicht vollkommen rein, denn sie enthielt nur ca. 86 pCt. reine Silicooxalsäure. Wir haben uns deshalb bemüht, diese interessante Substanz in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen, und ist es uns gelungen, ein Präparat, welches 97 pCt. dieser Säure enthielt, darzustellen. Zu diesem Zwecke liessen wir das reine Hexachlorid in einer Platinschale, welche durch Eis gekühlt wurde, so lange an der Luft stehen, bis durch die Einwirkung der Feuchtigkeit der letzteren das Chlorid vollkommen in eine feste, weisse Masse verwandelt war. Da diese Salzsäure eingeschlossen enthielt, so liessen wir das Präparat entweder in einem Exsiccator so lange über Kalk stehen, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen war, oder wir zerrieben dasselbe mit kaltem Wasser, wuschen es so lange damit aus, bis die Salzsäure entfernt war, und trockneten es dann im Vacuum-exsiccator. Zum Zweck der Analyse wurde eine abgewogene Menge der Säure mit Ammoniak in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Kieselsäure gewogen. Wir erhielten so 98.5 pCt. Kieselsäure, während die Theorie für die Formel  $(\text{SiOOH})_2$  98.36 pCt. verlangt. Da die Zusammensetzung des Kieselsäureanhydrides der der Oxalsäure jedoch sehr nahe kommt, so war es auf diese Weise nicht möglich, genauen Aufschluss über die Reinheit der Substanz zu gewinnen.

Diesen erhielten wir dadurch, dass wir fernerhin noch die Menge Wasserstoff bestimmten, welche unser Präparat beim Erwärmen mit

**Kali liefert.** Bei der Ausführung der Analyse bedienten wir uns eines kleinen weithalsigen Kölbchens, welches einen dreifach durchbohrten Kork trug. In diesem befand sich 1. ein bis in die Mitte des Kölbchens gehendes Einleitungsrohr, welches mit einem Kipp'schen Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden war, 2. ein kleiner Tropftrichter, 3. ein dicht unter dem Korke endigendes Ableitungsrohr, welches mit einem Schiff'schen Absorptionsapparat, wie solcher bei der organischen Stickstoffanalyse vielfach benutzt wird und welcher mit Kalilauge gefüllt war, in Verbindung stand. Nachdem die Luft aus dem Kölbchen durch Kohlensäure verdrängt war, liessen wir aus dem Tropftrichter Kalilauge auf eine abgewogene Menge der Silicooxalsäure fliessen und erhitzen darauf so lange, bis das Volumen des Wasserstoffs sich nicht mehr vergrösserte. Aus der Menge des so erhaltenen Wasserstoffs liess sich dann leicht der Procentgehalt an reiner Silicooxalsäure berechnen, indem ein Molekül Wasserstoff einem Molekül jener Säure entspricht. Wir fanden auf diese Weise, dass das nach unserer Methode dargestellte Präparat 96—97 pCt. reine Silicooxalsäure,



enthält. Zu den bekannten Eigenschaften dieser Säure wollen wir noch hinzufügen, dass dieselbe ziemlich explosiv ist. Erhitzt man sie auf einem Platinbleche, so tritt unter Funkensprühen eine lebhaftere Verpuffung ein; im Reagensrohr erhitzt, zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. Selbst durch Kratzen mit einem harten Gegenstand z. B. einem Messer kann man sie zur Explosion bringen, eine Erscheinung, welche man besonders gut an den Fractionirkolben, aus welchen man das Hexachlorid destillirt hat, beobachten kann. Reibt man nämlich das Ende des Condensationsrohres, an welchem meistens etwas der Säure haftet, mit einem eisernen Gegenstande, so tritt unter Feuererscheinung eine lebhaftere Verpuffung ein.

#### Siliciumoctochlorid.

Beim Fractioniren des rohen Chlorsilicums hinterblieb, nachdem das Hexachlorid überdestillirt war, noch ein weiterer Rückstand, aus dem wir einen constant bei 210—215° übergehenden Antheil gewinnen konnten. Eine Analyse ergab, dass in diesem  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  vorlag:

Gef. Procente: Si 23.6, Cl 76.2.

Ber. » » 22.82, » 77.18.

Auch die Dampfdichtebestimmung, welche nach der Victor Meyer'schen Methode in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurde, bestätigte jene Formel:

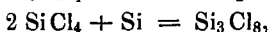
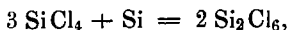
Ber. 12.8.

Gef. 13.0.

Das Octochlorid erstarrt nicht bis  $-12^\circ$ . Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft unter Bildung einer in Wasser unlöslichen Säure,

welche sehr energisches Reductionsvermögen besitzt und welche als Silicomesoxalsäure,  $(\text{SiOOH} \cdot \text{SiO} \cdot \text{SiOOH})_x$  anzusprechen ist. Dieselbe explodirt in trockenem Zustande noch viel lebhafter als die Silicooxalsäure und zersetzt sich bereits, wenn man sie in feuchtem Zustande mit einem harten Gegenstande reibt. Mit der Reindarstellung und näheren Untersuchung dieser Substanz sind wir noch beschäftigt.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Silicium entstehen demnach die Verbindungen  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ . Was die Entstehung der beiden letzten anbelangt, so dürfte diese in den folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:



eine Annahme, die ihre Bestätigung darin findet, dass nach Troost und Hautefeuille in der That bei der Einwirkung von  $\text{SiCl}_4$  auf Silicium das Hexachlorid erhalten wird. — Auch die Brechungsindices der drei Chloride weisen darauf hin, dass diese Körper in verwandtschaftlicher Beziehung zu einander stehen:

Brechungsindex für rothes Licht:

$\text{SiCl}_4$  — 1.404.

$\text{Si}_2\text{Cl}_6$  — 1.45.

$\text{Si}_3\text{Cl}_8$  — 1.52.

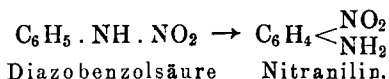
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

### 367. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses.

[X. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

Unlängst<sup>1)</sup> wurde die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Nitrirung aromatischer Basen die Substitution zunächst innerhalb der Seitenkette erfolgt und dass erst weiterhin in Folge umlagernder Wirkung der niemals fehlenden Mineralsäure der Transport des Substituenten in den Kern, die Umlagerung der primär entstehenden »Diazosäure« in nitrierte Basen stattfindet:



In der That zeigten Versuche, bei welchen Anilin nicht mit Salpetersäure, sondern mit deren Anhydrid behandelt wurde, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 584.