

708. E. Baur und A. Glaessner: Die Dampfdichte
der Kieselflussssäure.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Um Kenntniss zu erlangen von dem Betrage undissociirter Kieselflussssäure in dem Dampf ihrer wässrigen Lösung, was zu dem am Ende der voranstehenden Mittheilung angedeuteten Behufe, sowie zu anderweitiger Verwerthung zu wissen erwünscht war, bestimmten wir die Dampfdichte der reinen Kieselflussssäure.

Wir stellten uns zu diesem Zweck Kieselfluorbaryum dar, indem wir eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Baryumchlorid mit concentrirter Kieselflussssäure fällten, und den Niederschlag erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem, heissem Wasser bis zur Chlorfreiheit wuschen und trockneten. Aus diesem Salz entwickelten wir die Kieselflussssäure durch Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinretorte.

Zur Bestimmung der Dichte dieses Gases verwandten wir eine inwendig gewachste und danach kalibrierte Glasröhre, deren oberes Ende mit dem Kühlerrohr der Platinretorte verbunden war, in der sich das Kieselfluorbaryum und die Schwefelsäure befanden. Das untere Ende der Röhre war durch einen Schlauch mit einer Gasbürette verbunden, die mit Quecksilber gefüllt war. Die gewachste Messröhre steckte in einem weiten Glasrohr, durch welches Wasser bestimmter Temperatur hindurchfloss. Ein ganz kurzer, enger und dickwandiger Schlauch, der das obere Ende der Messröhre mit dem Gasentwicklungsapparat verband, trug einen Quetschhahn zum Verschluss der Messröhre. Ausserdem konnte der ganze Apparat an die Luftpumpe angeschlossen und luftleer gemacht werden.

Nachdem man sich von dem luftdichten Schluss des Apparates überzeugt hat, beginnt der Versuch damit, dass der Apparat evacuirt wird; dann entwickelt man durch ganz gelindes Erwärmen der Retorte etwas Gas, hierauf wird wieder evacuirt und die Operation noch mehrmals wiederholt. Schliesslich wird der Quetschhahn geschlossen. Dann wird eine Reihe von Volumbestimmungen bei verschiedenen Drucken durch Verstellen des Quecksilberniveaus in dem Bürettenrohr vorgenommen, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur des Wassermantels constant bleibt. Wir haben die Bestimmungen ausgeführt bei drei verschiedenen Temperaturen, nämlich 23°, 31.5° und 42°. Eine weitere Steigerung der Temperatur verhindert die Erweichung und Schmelzung des Wachses.

Nach Beendigung der Volum-, Druck- und Temperatur-Messung wird das Messrohr mit U-förmigen Absorptionsröhren verbunden, die

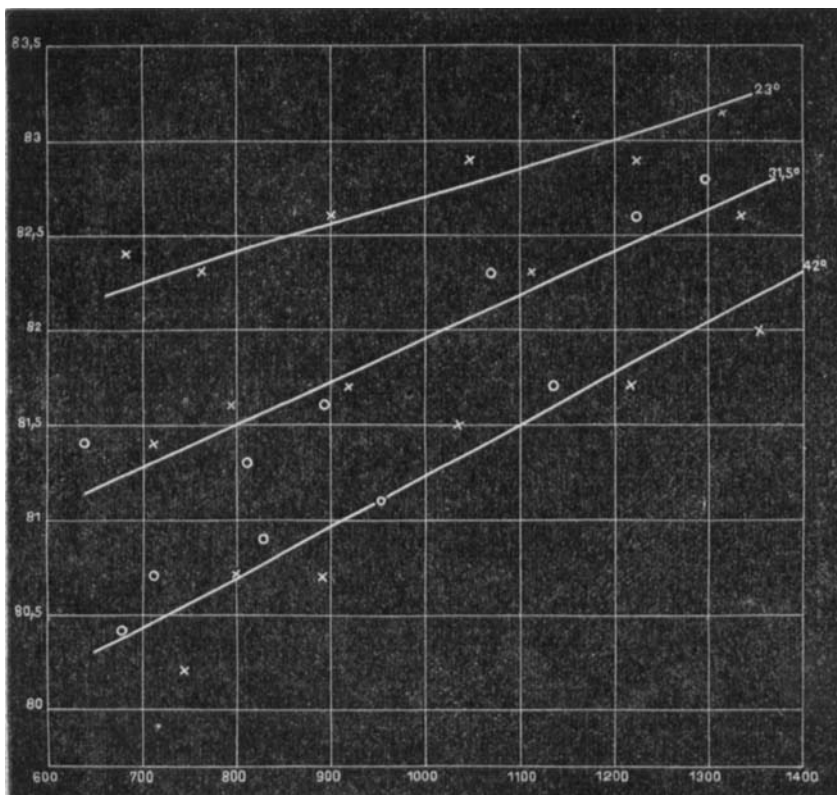
folgende Beschickung enthalten. Das erste U-Rohr enthält zunächst feuchten Bimsstein, dann Natronkalk, schliesslich Chlorcalcium. Das zweite Rohr enthält concentrirte Schwefelsäure; das dritte Chlorcalcium. Dieses letztere Rohr wird nicht gewogen; es dient nur zum Schutz. Der Inhalt der Messröhre wird in die Absorptionsröhren durch sehr langsames und allmähliches Heben des Bürettenrohres übergetrieben. Hierauf wird durch die Absorptionsröhren getrocknete, kohlenstofffreie Luft geleitet. Die Wägung der beiden ersten U-Röhren vor und nach der Absorption ergibt das Gewicht des Gases.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zweier definitiver Versuche wiedergegeben, die wir als durchaus gelungen betrachten dürfen.

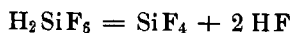
| Versuch 1: 0.1977 g H ₂ SiF ₆ | | | | Versuch 2: 0.1810 g H ₂ SiF ₆ | | | |
|---|----------------|--------------|-----------------------|---|----------------|--------------|-----------------------|
| Temperatur ° | Druck mm Hg | Volum ccm | Molekular- gewicht | Temperatur ° | Druck mm Hg | Volum ccm | Molekular- gewicht |
| 23 | 681 | 65 | 82.4 | 31.5 | 650 | 65 | 81.4 |
| | 764 | 58 | 82.3 | | | | |
| | 901 | 49 | 82.6 | | | | |
| | 1047 | 42 | 82.9 | | | | |
| | 1222 | 36 | 82.9 | | | | |
| | 1328 | 33 | 83.2 | | | | |
| 31.5 | 712 | 64.7 | 81.4 | 42 | 680 | 65 | 80.4 |
| | 793 | 58 | 81.6 | | | | |
| | 919 | 50 | 81.7 | | | | |
| | 1112 | 41 | 82.3 | | | | |
| | 1335 | 34 | 82.6 | | | | |
| | — | — | — | | | | |
| 42 | 745 | 65 | 80.2 | — | — | — | — |
| | 802 | 60 | 80.7 | | | | |
| | 891 | 54 | 80.7 | | | | |
| | 1035 | 46 | 81.5 | | | | |
| | 1218 | 39 | 81.7 | | | | |
| | 1353 | 35 | 82.0 | | | | |

Figur 1 veranschaulicht die Daten graphisch. Auf der Abscisse sind die Drucke in Millimetern Quecksilber angegeben und auf der Ordinate die Molekulargewichte. Die Daten des ersten Versuches sind mit Kreuzen bezeichnet, die des zweiten mit Ringen. — Der mögliche Fehler der Bestimmungen beträgt 0.2 Einheiten des Molekulargewichtes. Er rührt von der Ungenauigkeit der Volummessung her da die Kalibrirung der Messröhre nur auf 0.1 ccm genau ist und ebenso die Volumablesung. Ein Fehler von 0.2 ccm in der Volumbestimmung macht aber etwa 0.2 Einheiten im Molekulargewicht aus. Der Druck ist auf 1 mm Quecksilber genau, die Temperatur auf 0.5°. Beides genügt durchaus.

Wäre keine Dissociation vorhanden, so müsste das Molekulargewicht 144,4 betragen; wäre die Dissociation vollkommen, so müsste es 48,13 sein, wenn das Molekulargewicht des Fluorwasserstoffs den normalen Werth 20 hätte. In Wirklichkeit liegt das Letztere bei den untersuchten Drucken und Temperaturen zwischen 20 und 60. Da nun die von uns gefundenen Molekulargewichte der Kieselfluss-säure in der Nähe von 80 liegen, so erkennt man, dass jedenfalls bedeutend mehr als die Hälfte der Kieselfluss-säure bei den im Versuch gegebenen Bedingungen zerfallen ist. Der Zerfall schreitet bei abnehmendem Druck und zunehmender Temperatur verhältnissmässig langsam fort.



Um aus der experimentell ermittelten Dissociation diejenige bei 100°, welche uns namentlich interessirte, zu finden, müsste die Dissociationsconstante des Vorganges



berechnet werden. Dieses Ziel konnte jedoch nicht erreicht werden wegen bedeutender rechnerischer Schwierigkeiten, die durch die verwickelten Dissociationsverhältnisse der Flusssäure hervorgerufen werden. Man muss sich daher bei dem qualitativen Ergebniss bescheiden, welches dahin lautet, dass über 100° der Zerfall der Kieselflusssäure beim Druck von etwa einer Atmosphäre jedenfalls bereits mehr als $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge beträgt.

Eingehendere Angaben über den Inhalt dieser und der vorangehenden Mittheilung erfolgen in weiterem Zusammenhang demnächst an anderer Stelle.

München, Königl. techn. Hochschule.

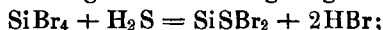
709. M. Blix: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrabromid bei Gegenwart von AlBr_3 ; Entstehung von Siliciumsulfobromid, $\text{SiS}(\text{NH}_2)_2$, aus dem Siliciumsulfobromid, SiSBr_2 .

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 27. Juli 1903.)

In der Literatur habe ich keine Angabe über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrabromid gefunden. In der That kann man auch tagelang, sogar bei der Siedetemperatur des Siliciumbromids (150.8°) trocknes Schwefelwasserstoffgas einleiten, ohne dass eine Reaction vor sich geht.

Fügt man aber ein Körnchen Aluminiumbromid hinzu, wie es Ruff¹⁾ für ähnliche Versuche vorgeschlagen hat, so tritt infolge katalytischer Wirkung bei ungefähr 150° eine lebhafte Reaction ein. Während der ersten 24 Stunden entweichen grosse Mengen Bromwasserstoff, allmählich lässt die Gasentwicklung nach, bis sie im Verlauf von 5—6 Tagen fast vollständig aufhört und ein gewisser Gleichgewichtszustand in dem Reaktionsgemisch eintritt. Unterwirft man dieses Gemisch der fractionirten Destillation im Vacuum, so findet man, dass ca. 20 pCt. des angewandten Tetrabromids in Siliciumsulfobromid nach folgender Gleichung umgewandelt sind:



Das gebildete Siliciumsulfobromid ist leicht vom unveränderten Tetrabromid zu trennen, da es im Vacuum ca 100° höher siedet und bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirt ist. Man wählt daher zweckmässig zur Destillation ein möglichst weites und langes

¹⁾ Diese Berichte 34, 1749 [1901] und 35, 4453 [1902].