

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.

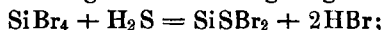
**709. M. Blix: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrabromid bei Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$ ; Entstehung von Siliciumsulfobromid,  $\text{SiS}(\text{NH}_2)_2$ , aus dem Siliciumsulfobromid,  $\text{SiSBr}_2$ .**

[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 Ruff<sup>1)</sup> 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:

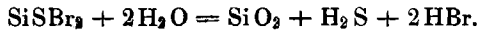


Das gebildete Siliciumsulfobromid ist leicht vom unveränderten Tetrabromid zu trennen, da es im Vacuum ca 100° höher siedet und bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirt ist. Man wählt daher zweckmässig zur Destillation ein möglichst weites und langes

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1749 [1901] und 35, 4453 [1902].

Kühlrohr, in welchem das ganze Siliciumsulfobromid erstarrt. Die Löslichkeit dieses Körpers in vielen organischen Lösungsmitteln, namentlich in Schwefelkohlenstoff, macht es leicht, ihn aus dem Kühlrohr zu entfernen und umzukristallisiren. Man erhält so das Sulfobromid vollkommen rein in Form grosser, farbloser Tafeln, welche bei  $+93^{\circ}$  schmelzen und im Vacuum unzersetzt bei  $150^{\circ}$  und 18.3 mm Druck sieden.

Der Körper raucht stark an der Luft, da die Luftfeuchtigkeit Zersetzung bewirkt; diese erfolgt explosionsartig, sobald das Sulfobromid mit Wasser in Berührung kommt:



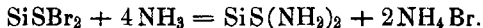
Für die Analyse zersetzt man den Körper am zweckmässigsten mit Natronlauge im Messkolben.

0.1900 g Sbst.: 0.0741 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.1001 g Sbst.: 0.1687 g AgBr. — 0.1685 g Sbst.: 0.1748 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{SiSBr}_2$ . Ber. Si 12.89, Br 72.57, S 14.54.  
Gef. » 13.10, » 71.73, » 14.25.

#### Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine Benzollösung des Siliciumsulfobromids.

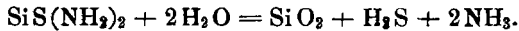
2—3 g Siliciumsulfobromid werden in einem grossen Ueberschuss von trockenem Benzol gelöst. In diese Lösung leitet man unter Kühlung in Eiswasser, sowie unter Abchluss der Luftfeuchtigkeit, solange über Natrium getrocknetes Ammoniak ein, bis das Ganze stark danach riecht. Es entsteht ein rein weisser Niederschlag, der sich aus einem Gemenge von Silicosulfoharnstoff und Ammoniumbromid zusammensetzt:



Da der Silicosulfoharnstoff in flüssigem, kaltem Ammoniak vollkommen unlöslich ist, dagegen das Bromammonium sich leicht darin auflöst, so habe ich dies Verhalten benutzt, um in dem von Stock und Hoffmann<sup>1)</sup> beschriebenen Apparat die beiden Körper von einander zu trennen. Sorgt man dafür, dass die Temperatur beim Extrahiren mit dem flüssigen Ammoniak nicht bedeutend über  $0^{\circ}$  geht, ferner, dass das Extrahiren genügend lange fortgesetzt wird, so bleibt das Schwefelatom am Silicium gebunden. Geht die Temperatur zu hoch, so tritt der Schwefel als saures Ammoniumsulfid aus dem Sulfoharnstoff aus, und es resultirt ein Siliciumimid, das niemals vollkommen schwefelfrei ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 899 [1903].

Der Silicosulfoharnstoff stellt ein an der Luft ziemlich beständiges, rein weisses, amorphes Pulver dar, welches nach einiger Zeit schwach Ammoniak und Schwefelwasserstoff entwickelt:



Er besitzt basische Eigenschaften und bildet leicht mit den Halogenwasserstoffsäuren Salze.

Vorläufig habe ich nur eine Silicium- und Schwefel-Bestimmung ausgeführt, die auf ca. ein Procent stimmen. Mit der näheren Ausarbeitung und vollständigen Analyse werde ich mich in der nächsten Zeit gemeinschaftlich mit Hrn. Cand. chem. K. Stäuber beschäftigen.

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass es mir niemals gelang, den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt des Silicium-tetrabromids von  $-12$  bis  $-15^\circ$  und  $-12$  bis  $-13^\circ$ ) zu beobachten.

Stellt man dasselbe aus völlig reinem Silicium und Brom bei Rothgluth her und reinigt das bromhaltige Rohproduct durch Erhitzen mit Quecksilber im Oelbade am Rückflusskühler auf Siedetemperatur und durch mehrmaliges Fractioniren, so erhält man es als eine farblose, wasserklare Flüssigkeit; eine Brombestimmung ergab aus 0.2034 g Substanz 0.1860 g Br statt 0.1868 g.

Das Product erstarrt leicht und vollständig in einer Kältemischung und schmilzt constant bei  $+5^\circ$ . Sein Siedepunkt liegt bei  $+150.8^\circ$  (751.4 mm Druck).

Es ist wohl möglich, dass die bisherigen Daten einer Untersuchung weniger reiner Präparate ihren Ursprung verdanken; es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass hier eine bis jetzt noch nicht beobachtete Isomerie vorliegt. Meinen Fachcollegen wäre ich für Mittheilungen betreffend diese Beobachtung sehr dankbar.

710. M. Blix und W. Wirbelauer: Ueber das Siliciumsulfochlorid,  $\text{SiSCl}_2$ , Siliciumimid,  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , Siliciumstickstoffimid (Silicam),  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$  und den Siliciumstickstoff,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berliu; vorgetragen von Hrn. M. Blix in der Sitzung vom 27. Juli 1903.]

Bei Gelegenheit unserer Studien über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrachlorid bei hoher Temperatur gelang es uns, das Sulfochlorid des Siliciums,  $\text{SiSCl}_2$ , zu isoliren. Liessen wir verflüssigtes Ammoniak auf  $\text{SiSCl}_2$  einwirken, so ging der Schwefel als saures Ammoniumsulfid, das Chlor als Ammoniumchlorid aus der

1) Serullas, P. A. 24, 341 und Pierre, Ann. d. Chem. 64, 171.