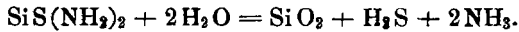


Der Silicosulfoharnstoff stellt ein an der Luft ziemlich beständiges, rein weisses, amorphes Pulver dar, welches nach einiger Zeit schwach Ammoniak und Schwefelwasserstoff entwickelt:



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  $-13^{\circ}$ )<sup>1)</sup> 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.]

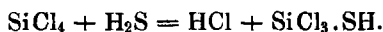
Bei Gelegenheit unserer Studien über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrachlorid bei hoher Temperatur gelang es uns, das Sulfochlorid des Siliciums,  $\text{SiSCl}_2$ , zu isoliren. Liessen wir verflüssigtes Ammoniak auf  $\text{SiSCl}_2$  einwirken, so ging der Schwefel als saures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

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

Verbindung heraus, und es resultirte das Imid des Siliciums, aus dem wir bei ganz hoher Temperatur das Silicam und den Siliciumstickstoff darzustellen vermochten.

Der Erste, welcher die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrachlorid untersucht hat, war Pierre<sup>1)</sup>. Er leitete die Dämpfe durch eine glühende Porcellanröhre und erhielt in der Vorlage neben Salzsäure eine Flüssigkeit, welche er der fractionirten Destillation unterwarf. Bei 60–80° ging unverändertes Chlorid über, bei 95–100° eine farblose Flüssigkeit, und es blieb ein teigiger Rückstand zurück. Die bei 95–100° überdestillirte Flüssigkeit analysirte Pierre und stellte auf Grund seiner Analyse die Formel  $\text{SiSCl}_2$  auf. Hierbei nahm er für die Kieselsäure die Formel  $\text{SiO}_2$  an, der das Aequivalentgewicht des Siliciums 266.8 (Sauerstoff = 100) zukam. Pierre glaubte, auch in der Bestimmung der Dampfdichte einige nützliche Anhaltspunkte für die Constitution seines Körpers gefunden zu haben. Zwei solche Bestimmungen führten zu den Resultaten 5.24 bei 160° und 5.32 bei 154°. Diese Dampfdichte stimmte nur dann mit der aus der Formel berechneten überein, wenn man eine Condensation des Moleküls auf 3 Volumina annahm.

Dieser Umstand und die Thatsache, dass die Flüssigkeit von Pierre keinen bestimmten Siedepunkt hatte, veranlassten Friedel und Ladenburg<sup>2)</sup>, die Pierre'sche Arbeit einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen; denn im Jahre 1867 war der Körper von Pierre der einzige, welcher für Silicium ein anderes als das damals auf 28 festgesetzte Atomgewicht erforderte. Bei ihrem Versuch ordneten sie alles den Pierre'schen Angaben analog an, nur fractionirten sie das Rohproduct nicht ein, sondern 5 Mal, wobei sie schliesslich eine bei 96° siedende Flüssigkeit erhielten. Die sorgfältige Untersuchung dieses Productes ergab, dass es Wasserstoff enthielt, und dass es sich um ein Siliciummercaptan oder Siliciumchlorosulphydrat von der Formel  $\text{SiCl}_3.\text{SH}$  handelte, entstanden nach folgender Gleichung:



Die Bestimmung der Dampfdichte ergab den Werth 5.78 (berechnet für  $\text{SiCl}_3.\text{SH}$  5.83). Die Ansicht von Pierre war hiermit widerlegt, und das Atomgewicht des Siliciums gleich 28 stand fest.

Die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Reaction zwischen Siliciumtetrachlorid und Schwefelwasserstoff auch weitere Chloratome durch

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1847/48, 401; Compt. rend. 24, 814 [1847]; 26, 523 [1848]; Ann. d. Chem. 64, 259 [1848]; Journ. für prakt. Chem. 41, 342; Ann. Chem. und Pharm. [3], 24, 286; Ann. d. Chem. 69, 73 [1849]; Journ. für prakt. Chem. 44, 65.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1867, 54; Ann. d. Chem. 145, 179 [1868].

Schwefel ersetzt werden können, lag sehr nahe, und in der That gelang es mit Hilfe des nachstehend beschriebenen Apparates, grössere Mengen von krystallisirtem Siliciumsulfchlorid oder Silicothiophosgen darzustellen.

#### Darstellung von Siliciumsulfchlorid, $\text{SiSCl}_2$ .

Sie erfolgt in beistehend gezeichnetem Apparat und bedarf wohl kaum weiterer Erklärung. Die Siliciumchloriddämpfe durchstreichen, mit Schwefelwasserstoff gemengt, in einem stetigen Kreislauf die Apparatur, wobei im Laufe von 3—4 Tagen im Kolben *A* hauptsächlich das Siliciumchlorosulfhydrat von Friedel und Ladenburg entsteht. Durch allmähliches Steigern der Temperatur des Oelbades lässt

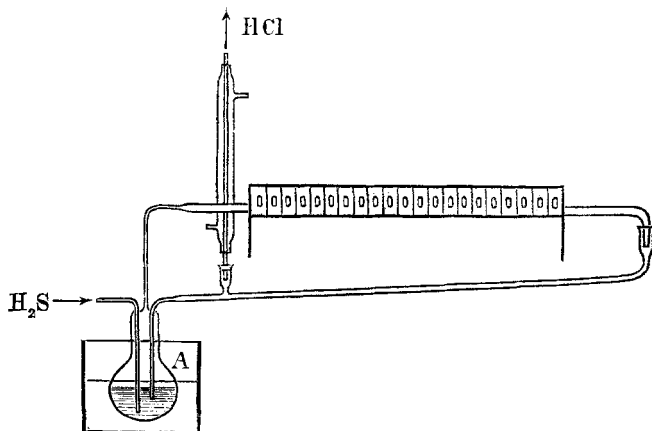


Fig. 1.

sich immer gelindes Sieden aufrecht erhalten. Die Temperatur des Ofens wird so regulirt, dass das Jena-Rohr eben schwach glüht. Nach etwa 8 Tagen ist fast sämtliches Chlorosulfhydrat in Siliciumsulfchlorid umgewandelt; lässt man den Kolben *A* dann allmählich abkühlen, so krystallisiren nach einiger Zeit grosse, farblose Prismen, aus Siliciumsulfchlorid bestehend, aus. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgossen und kann zu einem zweiten Versuche verwandt werden; die zurückbleibenden Krystalle löst man in Schwefelkohlenstoff, um sie daraus umzukrystallisiren. Da es sich hier um einen schon durch die Luftfeuchtigkeit äusserst leicht zersetzbaren Körper handelt, hat das Umkrystallisiren seine Schwierigkeiten gehabt. Man bedient sich dabei zweckmässig des folgenden Apparates:

Die concentrirte Lösung des Sulfchlorids in Schwefelkohlenstoff befindet sich in dem Kolben *A*, welcher durch eine aufgeschliffene und

mit Quecksilberdichtung versehene Kappe verschlossen ist. Man leitet so lange vollkommen trocknes Wasserstoffgas durch den Kolben, event. unter Erwärmung des Letzteren, bis die Krystallisation beginnt. In diesem Augenblick wird umgeschwenkt und zuletzt die Mutterlauge von den Krystallen abgossen. Durch nochmaliges Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Abgiessen der Mutterlauge erhält man ein vollkommen reines Product.

Das Siliciumsulfchlorid schmilzt bei  $75^{\circ}$  und destillirt bei  $92^{\circ}$  unter 22.5 mm Druck. Bei gewöhnlichem Druck tritt theilweise Zersetzung in Siliciumchlorid und Sulfid ein.

Mit Wasser reagirt das Sulfochlorid auf's heftigste nach folgender Gleichung:  
 $\text{SiSCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$ .

Bei der quantitativen Analyse fanden wir anfangs immer für Silicium die Hälfte der berechneten Menge  $\text{SiO}_2$ . Dies beruhte darauf, dass wir die Zersetzung der im Platintiegel abgewogenen Substanz auf dem Wasserbade allmählich durch die Luftfeuchtigkeit vor sich gehen liessen. Hierbei wird das Sulfochlorid (2 Mol.) in Siliciumtetrachlorid und Siliciumdisulfid gespalten. Jenes verdampft bei der Temperatur des Wasserbades, und das Sulfid geht langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Kieselsäure über.

Das Chlor und der Schwefel werden durch Zersetzung der Substanz mit verdünnter Natronlauge und darauf folgende Fällung mit Silbernitrat bestimmt. Das Gemenge von  $\text{AgCl}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  trennt man durch Ammoniak.

Es folgen die Zahlen der Analyse:

0.2097 g Sbst.: 0.0970 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2273 g Sbst.: 0.4053 g  $\text{BaSO}_4$ . —  
 0.2273 g Sbst.: 0.4938 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2963 g Sbst.: 0.1372 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2470 g  
 Sbst.: 0.4354 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2470 g Sbst.: 0.5576 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{SiSCl}_2$ . Ber. Si 21.62, S 24.41, Cl 53.97.

Gef. » 21.74, 21.77, » 24.49, 24.21, » 53.75, 54.03.

Die Spaltung des Siliciumsulfchlorids in Siliciumtetrachlorid und Siliciumdisulfid tritt fast immer ein, wenn man das Gemenge von Sulfochlorid neben Tetrachlorid und Chlorosulphydrat, wie es in dem in Fig. 1 dieser Abhandlung beschriebenen Apparate erhalten wird, bei gewöhnlichem Druck destillirt. Sobald ein Theil übergegangen ist, wird momentan der Rest im Fractionirkolben fest. Dieser Rückstand identificirt sich als Siliciumdisulfid. Etwa noch anhaftendes Tetrachlorid und Sulfochlorid entfernt man leicht durch mehrmaliges Aus-

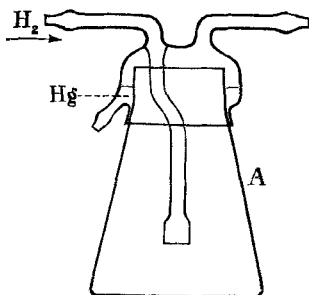


Fig. 2.

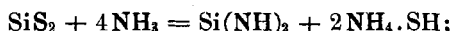
kochen mit trockenem Schwefelkohlenstoff. Der Schwefel des so erhaltenen Sulfids wurde durch Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure bestimmt. Die Analyse ergab:

0.1801 g Sbst.: 0.9011 g BaSO<sub>4</sub>.

SiS<sub>2</sub>. Ber. S 69.30, Si 30.70.

Gef. » 68.68, » 29.17.

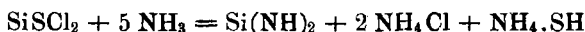
Das Siliciumdisulfid ist hier zum ersten Male bei so niedriger Temperatur und sozusagen auf nassem Wege erhalten worden. Es liess sich deshalb voraussehen, dass unser Sulfid bedeutend reactionsfähiger sein musste, als das bis jetzt bekannte, welches bei 700—800° hergestellt werden muss. Mit Rücksicht auf die von dem Einen von uns<sup>1)</sup> auf Anregung des Hrn. Dr. Stock ausgeführten Untersuchungen des analogen Borsulfidsulphhydrates war es natürlich von Interesse, das Verhalten auch dieser beiden Sulfide gegen flüssiges Ammoniak zu studiren. Wir haben gefunden, dass das alte Sulfid äusserst träge und nur theilweise, das neue bedeutend leichter und vollständig mit flüssigem Ammoniak in Reaction tritt. Man erhält nach längerer Behandlung auf diese Weise ein allerdings noch stark schwefelhaltiges Siliciumimid analog folgender Gleichung:



Die Reaction wurde in einem Einschlussrohr mit Filtrationsvorrichtung, wie sie zuerst A. Stock und M. Blix in diesen Berichten beschrieben haben<sup>2)</sup>, ausgeführt. Im unteren Theile des Einschlussrohres krystallisirt nach einiger Zeit saures Ammoniumsulfid aus dem überschüssigen Ammoniak aus.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das Silicium-sulfochlorid.

Bedeutend günstiger als beim Siliciumdisulfid gestaltet sich die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Siliciumsulfochlorid; aber auch hier enthält das nach der Gleichung:



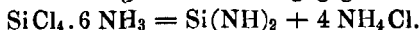
entstehende Siliciumimid noch 2—3 pCt. Schwefel. Wir haben uns lange Zeit bemüht, auf diesem Wege zu einem vollkommen schwefelfreien Product zu gelangen, jedoch stets mit negativem Resultat. Im Februar d. J. fanden wir einen anderen Weg zur Darstellung des Siliciumimids, welcher uns ein völlig reines Product lieferte. Indem wir das zuerst von Persoz<sup>3)</sup> dargestellte Siliciumchloridammoniak

<sup>1)</sup> M. Blix, diese Berichte 34. 3039 [1901]. A. Stock und M. Blix, »Ueber das Borimid«.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3042 [1901].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 44, 319.

der Formel  $\text{SiCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$  in dem bereits erwähnten Einschlussrohr mit flüssigem Ammoniak behandelten, gelang es uns, sämtliches Chlor aus dem Chloridammoniak als Ammoniumchlorid herauszulösen, wobei das in flüssigem Ammoniak unlösliche Imid zurückblieb. Der Reaktionsverlauf ist durch folgende Gleichung gegeben:



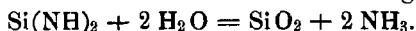
Nach 20–30-maligem Auswaschen des Siliciumchloridammoniaks mit flüssigem Ammoniak in genanntem Apparate bei ca. 80–90° erhält man ein vollkommen chlorfreies Product. Das Rohr wird in flüssiger Luft abgekühlt und bei der Filtrationsvorrichtung auseinandergeschnitten. Den Körper, welcher noch viel überschüssiges Ammoniak eingeschlossen enthält, lässt man im Vacuumexsiccator bei 8–12 mm Druck über Chlorcalcium 24–28 Stunden bei ca. 60° stehen. Auf diese Weise erhält man ein ganz reines Imid. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1019 g Sbst.: 0.1041 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.1172 g Sbst.: 0.1200 g  $\text{SiO}_2$ . —  
0.1995 g Sbst.: 0.0952 g N. — 0.2021 g Sbst.: 0.0981 g N.

$\text{Si}(\text{NH})_2$ . Ber. Si 48.55, N 48.00.

Gef. » 48.09, 48.14, » 47.70, 48.54.

Das Siliciumimid bildet ein leichtes, lockeres, rein weisses Pulver. Die Luftfeuchtigkeit zersetzt es allmählich nach folgender Gleichung:



Momentan und unter grosser Wärmeentwicklung verläuft diese Reaction beim Behandeln des Imids mit Wasser. Das Siliciumimid ist nicht schmelzbar; über 1000° geht es langsam, aber vollständig unter Ammoniakabgabe in stickstoffreichere Verbindungen des Siliciums über, welche am Schluss dieser Abhandlung näher beschrieben sind.

Wie das von Stock und Blix zuerst dargestellte Borimid<sup>1)</sup>, so besitzt auch das Siliciumimid basische Eigenschaften. Es bildet z. B. mit den Halogenwasserstoffsäuren Salze. Bei Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff auf Siliciumimid im Einschlussrohr geht eine von Wärmeentwicklung begleitete, heftige Reaction vor sich. Wenn der überschüssige Chlorwasserstoff entfernt und ausserdem über die Substanz bei ca. 50° ganz trockner Wasserstoff geleitet ist, bleibt reines chlorwasserstoffsäures Siliciumimid von der Formel:  $\text{Si}(\text{NH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$  zurück. Dies ist ein weisses, an der Luft ziemlich beständiges Pulver.

Die Chlorbestimmungen fallen in derartigen Körpern immer etwas zu hoch aus, weil die letzten Spuren überschüssigen Chlorwasserstoffs nur schwierig zu verdrängen sind.

0.2013 g Sbst.: 0.4468 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{Si}(\text{NH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ . Ber. Cl 53.95. Gef. Cl 54.84.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3039 [1901].

Gattermann<sup>1)</sup> giebt an, aus Siliciumtetrachlorid und Ammoniak das Siliciumimid erhalten zu haben; doch sagt er nicht, wie er das Chlorammonium entfernt hat, desgleichen fehlen die Analysen. Wohl aber hält er folgende Constitutionsformeln für möglich:



Die Darstellung des von uns beschriebenen Siliciumimidechlorhydrates macht die Constitutionsformel I wahrscheinlich.

Ehe wir zur Entstehung des Siliciumstickstoffs aus dem Imid übergehen, sei eine Arbeit von Schützenberger und Colson<sup>2)</sup> kurz besprochen.

Diese Autoren leiteten trocknes Ammoniak bis zur Sättigung in Siliciumchlorid ein, wobei sie ein weisses Pulver der Zusammensetzung  $\text{Si}_8\text{N}_{10}\text{Cl}_3\text{H}$  erhielten; beim Erhitzen im Ammoniakstrom bis zur Rothglut wurde alles Chlor abgegeben, und zurück blieb ein weisses Pulver von der Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ .

Was nun die erste Angabe betrifft, so sei bemerkt, dass wir alles versucht haben, um den Körper  $\text{Si}_8\text{N}_{10}\text{Cl}_3\text{H}$  zu isoliren, aber ohne Erfolg, da immer die Verbindung  $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  entstand.

Wir änderten die Versuchsbedingungen nach allen Richtungen hin ab. So leiteten wir z. B. Siliciumchloriddampf, mit trockenem Wasserstoff gemengt, in flüssiges Ammoniak ein, oder wir brachten flüssiges Tetrachlorid mit flüssigem Ammoniak zusammen; stets zeigte die Analyse den Körper  $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  an. In dem Handbuch von Dammer ist das obige Product als chemische Verbindung beschrieben; abgesehen davon, dass wir das Product nicht erhielten, scheint es uns auch, dass Schützenberger und Colson an eine chemische Verbindung garnicht gedacht haben.

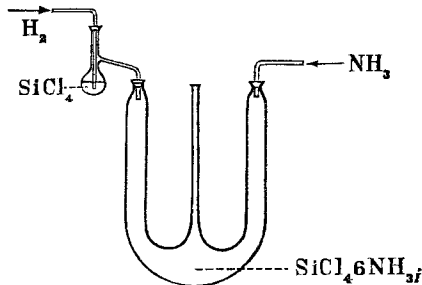


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 194a [1889].

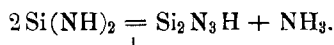
<sup>2)</sup> Jahresberichte 1879, 201; Jahresberichte 1881, 202.

Am schönsten und in möglichst fein vertheilter Form erhält man allgemein solche Chloridammoniakkörper, wenn man mit dem auf S. 4226 abgebildeten Apparat arbeitet, der ohne weitere Erklärung verständlich ist.

Die beiden Gasströme werden so regulirt, dass die Reaction im unteren, erweiterten Theil des Apparates vor sich geht, der zweckmässig in Eiswasser gekühlt wird.

### Darstellung von Siliciumimidstickstoff (Silicam) und Siliciumstickstoff aus dem Imid.

Erhitzt man das Siliciumimid bei ca. 900° im Verbrennungsofen in einer indifferenten, vollkommen trocknen Gasatmosphäre, beispielsweise Stickstoff, so tritt aus 2 Molekülen Imid 1 Molekül Ammoniak aus, und es hinterbleibt das bereits von Schützenberger und Colson<sup>1)</sup> beschriebene, dem Phospham  $\text{PN}_2\text{H}$  analog zusammengesetzte Siliciumstickstoffimid:



Es bildet ein geruch- und geschmack-loses, rein weisses, nicht mehr durch Wasser zerlegbares Pulver, dass sich beim Kochen in Alkalien unter Zerfall in Kieselsäure und Ammoniak löst. Diese letztere Thatsache machten wir uns bei der Analyse zu Nutze.

0.1884 g Sbst.: 0.2242 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.1611 g Sbst.: 0.0804 g  $\text{NH}_3$  (titrirt).

$\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ . Ber. Si 56.84, N 42.15.

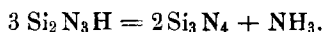
Gef. » 55.94, » 41.09.

Ausserdem haben wir auch durch Wägung der Substanz vor und nach dem Versuche das Gewicht des entwichenen Ammoniakgases festgestellt:

Platinschliff + Imid . . .	9.4455 g
» (leer) . . .	9.2263 »
	<u>0.2192 g Imid</u>
Platinschliff + $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ . . .	9.4154 g
Also entwichenes Ammoniak . . .	0.0301 g.

Nach der Theorie sollen 0.2192 g Imid 0.0319 g Ammoniak liefern.

Erhitzt man schliesslich Siliciumstickstoffimid im Stickstoffstrom bei ca. 1200—1300°, so verlieren 4 Mol. desselben 1 Mol. Ammoniak, und es entsteht Siliciumstickstoff:



Diese Reaction gelang uns bisher nur ein Mal; wir werden die Versuche im elektrischen Ofen wiederholen, denn nur bei einer Temperatur (ca. 1400°), die der genannte Ofen zu liefern vermag, scheint die

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1879, 201; Jahresberichte 1881, 202.



Reaction ausführbar zu sein. Eine Analyse des Körpers ergab für den Werth des Siliciums ein um  $1\frac{1}{2}$  pCt. zu niedriges Resultat. Wir werden in nächster Zeit auf diesen letzten Versuch zurückkommen.

In gleicher Weise, wie beim Siliciumchloridammoniak, hat der Eine von uns die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auch auf das Titanchlorid und Zirkonchlorid-Ammoniak zu untersuchen begonnen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. K. Stäuber ist es bereits gelungen, aus dem von Rosenheim und Schütte<sup>1)</sup> aus Titanchloridäther,  $(C_2H_5)_2O \cdot TiCl_4$ , und Ammoniak gewonnenen Titanchloridammoniak der Formel  $TiCl_4 \cdot 4NH_3$  einen weissen, amorphen Körper zu isoliren, der nur noch Spuren Chlor enthält und dessen Analyse 2 pCt. Titan mehr ergab als der Formel eines Titanamids,  $Ti(NH_2)_4$ , entsprechen würde. Beim Erhitzen geht derselbe über das Imid in eine noch zu untersuchende Titanstickstoffverbindung über.

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 239 [1901].

#### Berichtigung.

Jahrg. 36, Heft 11, S. 2439, 24 mm v. o. lies: »n = 1.6207« statt »n = 2.6268«.  
 Jahrg. 36, S. 3569, 8 mm v. o. lies: »v. Baeyer und Villiger, sowie . . .«  
 statt »v. Baeyer, sowie . . .«.