

der Zeit daran zu gewöhnen, der eigenen Unfehlbarkeit weniger zu trauen, so kann ich darauf nur erwidern, dass ich mir vertraue, soweit ich beobachten und messen kann. Dass ich auch in diesem Falle gut daran gethan habe, beweist der ganze Verlauf der Controverse mit Hrn. Hell.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 391. Otto Ruff und Kurt Albert: Ueber das Siliciumchloroform<sup>1)</sup>.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit Emil Geisel.)

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin und dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 2. Juni 1905.)

Das Kohlenstoffatom zeigt vor allen anderen Elementen am ausgeprägtesten die Fähigkeit, positive und negative Valenzen gleichzeitig zu bethätigen und dementsprechend z. B. gleichzeitig Wasserstoff und Halogen zu binden. Hierauf vor allem beruht die überaus grosse Mannichfaltigkeit seiner Verbindungen. Das dem Kohlenstoff so nahe stehende Silicium zeigt diese Eigenschaft in weit geringerem Grade, und es sind an Verbindungen, welche hier in Frage kommen, nur wenige bekannt, nämlich: das Siliciumchloroform, die entsprechenden Brom- und Jod-Verbindungen, denen wir vor kurzem auch die entsprechende Fluorverbindung hinzufügen konnten, und das Silicoameisensäureanhydrid. Die Festigkeit der Bindung des Wasserstoffs in diesen Stoffen ist eben der Parallele mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen halber von ganz besonderem Interesse, aber bisher noch wenig in Betracht gezogen worden, hauptsächlich wohl deshalb, weil unsere Kenntnisse von den zum Theil recht schwer zugänglichen Siliciumhalogenoformen noch zu dürftige sind. Um sie zu ergänzen, hat der Eine von uns das nähere Studium dieser Verbindungen in Aussicht genommen, und wir theilen in der nachstehend kurz skizzirten Abhandlung zunächst das Ergebniss unserer Ermittlungen am Siliciumchloroform mit.

Bis jetzt hat man die Bildung des Siliciumchloroforms nur aus Siliciden und Salzsäure beobachtet. In der Hoffnung, noch andere Entstehungsarten ermitteln zu können, wurden zunächst einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Da dieselben ergebnisslos verliefen, wurden die verschiedenen, bis jetzt bekannt gewordenen Vor-

<sup>1)</sup> Ruff und Albert, diese Berichte 38, 53 [1905].

schriften für die Darstellung von Siliciumchloroform durchgeprüft, und es wurden dabei vor allem die Temperatur und die Silicid-concentration berücksichtigt. Es ergab sich, dass das von Combes beschriebene Verfahren für die Darstellung grösserer Mengen Siliciumchloroform das vortheilhafteste ist, und nach diesem wurde das in der vorliegenden Arbeit verwendete Material dargestellt. Die Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften desselben führte zur Richtigstellung einiger bisher nicht oder nur wenig exact bestimmter Daten, sowie zur Auffindung einiger neuer Umsetzungen. So liess sich u. a. bei der Einwirkung von Ammoniak die Bildung eines Siliciumstickstoffhydrürs nachweisen, und bei der Umsetzung mit Fluoriden entstand das Siliciumfluoroform,  $\text{SiHF}_3$ , dessen Darstellung und Eigenschaften wir jüngst schon für sich beschrieben haben.

Bei allen untersuchten Reactionen galt unsere besondere Aufmerksamkeit dem Verhalten des Wasserstoffs im Siliciumchloroform.

#### Ueber die Darstellung von Siliciumchloroform.

Die Entdecker des Siliciumchloroforms Buff und Wöhler<sup>1)</sup>, sowie auch später Friedel und Ladenburg<sup>2)</sup> gewannen dasselbe durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über krystallisirtes Silicium bei dunkelster Rothgluth; Gattermann<sup>3)</sup> verwandte statt dessen Magnesiumsilicid bei 450—500°, Warren<sup>4)</sup> Eisensilicid und endlich Combes<sup>5)</sup> 25-procentiges Kupfersilicid.

In allen Fällen bildeten sich neben dem Siliciumchloroform mehr oder minder erhebliche Mengen von Siliciumtetrachlorid, welches nach unseren Versuchen bei höherer Temperatur sogar ausschliesslich erhalten wird.

In der Absicht, Letzteres durch Reduction gleichfalls in Siliciumchloroform überzuführen, wurden mancherlei Versuche unternommen.

Besonders geeignet für unseren Zweck schienen die Hydrüre des Natriums und Calciums, die nach Moissan's Angaben<sup>6)</sup> hergestellt wurden. Beide Hydrüre zeigten jedoch selbst bei 100° — auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid — keine Einwirkung auf Siliciumtetrachlorid.

Darauf wurde gasförmiger Jodwasserstoff in siedendes Siliciumtetrachlorid geleitet. Als dabei keine Einwirkung erfolgte, wurde Jodwasserstoff im Schiessrohr condensirt und mit Siliciumtetrachlorid auf 100° erhitzt, wiederum, ohne dass eine Umsetzung stattfand. Bei 150° hielt die Röhre nicht mehr Stand.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 104, 94.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 143, 118.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 190 [1889].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 22, Ref. 657 [1889].

<sup>5)</sup> Compt. rend. 122, 531.    <sup>6)</sup> Compt. rend. 134, 71; 127, 29.

Hierauf wurde Siliciumtetrachlorid mit Kupferpulver versetzt und zum Sieden erhitzt; gleichzeitig wurde Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Hierbei bildeten sich zwar Schwefelkupfer und Wasserstoff, aber kein Siliciumchloroform. Ebenso lieferten Siliciumtetrachlorid, Kupferpulver und flüssiger Schwefelwasserstoff, welche in einem durch flüssige Luft gekühlten Schiessrohr zusammengebracht worden waren, beim Aufthauen zwar stürmisch Wasserstoff, aber kein Siliciumchloroform.

Ein analoges Resultat ergab schliesslich Siliciumtetrachlorid, welches mit Zinkpulver im Salzsäurestrom zum Sieden erhitzt worden war, und anderes war auch nicht beim Erhitzen mit Zink und flüssiger, wasserfreier Salzsäure im Schiessofen auf 100° zu beobachten.

Nachdem es also nicht gelungen war, einen neuen Weg zur Darstellung von Siliciumchloroform zu finden, wurden die bekannten Darstellungsverfahren, welche sämmtlich von Siliciden ausgehen, systematisch durchgeprüft.

Die Siliciumlegirung kam in ein rechtwinklig umgebogenes und am Ende ausgezogenes Glasrohr, welches in ein mit flüssiger Luft gekühltes<sup>1)</sup> Reagenzrohr mündete; dann wurde bei bestimmter Temperatur trocknes Salzsäuregas darüber geleitet. Um während der Dauer des Versuchs die betreffende Legirung auf der erforderlichen Temperatur constant zu halten, bedienten wir uns des von Johannsen<sup>2)</sup> beschriebenen Aluminiumblocks. Auch wurde darauf geachtet, dass die Gasgeschwindigkeit bei allen Versuchen nach Möglichkeit die gleiche war.

Die in der durch flüssige Luft gekühlten Vorlage condensirten Siliciumverbindungen liessen wir, um Verluste an Siliciumchloroform zu vermeiden, ganz allmählich aufthauen und die dabei entweichenden Gase durch Quecksilber und Wasser austreten. Meistens entwich nur Salzsäure; zuweilen, so besonders bei den Versuchen mit Eisensilicium, hatten sich selbst grosse Mengen derselben condensirt. Ausserdem ging zu Anfang immer Wasserstoff weg, der sich in Lösung befunden hatte. In den Versuchen No. 8, 10, 11 und 12 nachstehender Tabelle machten sich auch an der Luft selbstentzündliche Siliciumwasserstoffe bemerkbar.

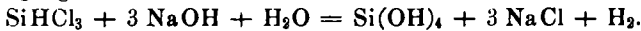
Die Analyse des in der Vorlage verdichteten Productes geschah durch quantitative Bestimmung des Wasserstoffs, der bei der Zersetzung mit Natronlauge entwickelt wurde.

Die Bestimmung wurde in einer geräumigen Quecksilberwanne ausgeführt. Das siliciumchloroformhaltige Gemisch wurde in einem mit feiner

<sup>1)</sup> Erhebliche Verluste von Siliciumchloroform sind bei Kühlung mit gewöhnlichen Kältemischungen unvermeidlich.

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., Berlin 1904, S. 49.

Capillare versehenen, möglichst vollständig gefüllten Glaskügelchen abgewogen und in einem Eudiometer über Quecksilber, nach Zertrümmerung des Kügelchens mit einem Glasstabe, durch überschüssige, 7-procentige Natronlauge zersetzt. Nach Beendigung der Entwicklung des Wasserstoffs wurde dessen absolute Menge in üblicher Weise ermittelt und der Berechnung des Gehaltes an Siliciumchloroform in Procenten nach folgender Gleichung zu Grunde gelegt:



Darnach entwickeln sich aus 1 Mol. Siliciumchloroform 2 At. Wasserstoff oder 1.49 pCt. H. Fand man also beispielsweise 0.67 pCt. Wasserstoff, so enthielt das betreffende Product  $\frac{0.67}{1.49} \cdot 100 = 45.1$  pCt. Siliciumchloroform<sup>1)</sup>.

Die Resultate dieser Untersuchung sind in nachstehender Tabelle niedergelegt:

Tabelle I.

| No. des Versuchs   | Temperatur       | Dauer des Versuchs in Stdn.   | Menge der Substanz g | Gewicht der Ausbeute g | Wasserstoffgehalt des Productes in Procenten | Gehalt an Siliciumchloroform in Procenten |
|--|------------------|-------------------------------|----------------------|------------------------|--|---|
| I. Versuche mit Kupfersilicium von 12.7 pCt. Silicium.   |                  |                               |                      |                        |  |   |
| 1  | 300 <sup>o</sup> | 2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> | 40                   | 6                      | 0.67   | 45.1                                      |
| 2  | 400 <sup>o</sup> | 1                             | 20                   | 8                      | 0.57   | 38.3                                      |
| 3  | 500 <sup>o</sup> | 1                             | 20                   | 7.5                    | 0.25   | 16.8                                      |
| II. Versuche mit technisch hergestelltem Eisensilicium von 15 pCt. Silicium.                       |                  |                               |                      |                        |  |   |
| 4  | 300 <sup>o</sup> | 1                             | 20                   | 0.35                   | —  | —   |
| 5  | 400 <sup>o</sup> | 1                             | 20                   | 0.5                    | —  | —   |
| 6  | 500 <sup>o</sup> | 1                             | 20                   | 1.4                    | 0.05   | 3.36                                      |
| III. Versuche mit Magnesiumsilicid, hergestellt nach Gattermann, diese Berichte 22, I, 190 [1889]. |                  |                               |                      |                        |  |   |
| 7  | 300 <sup>o</sup> | 1                             | 5                    | —                      | —  | —   |
| 8  | 400 <sup>o</sup> | 1                             | 5                    | 2.8                    | 1.09   | 73.2                                      |
| 9  | 500 <sup>o</sup> | 1                             | 5                    | 2.8                    | 0.51   | 34.2                                      |
| IV. Versuche mit technisch hergestelltem Kupfersilicium von 20 pCt. Silicium.                      |                  |                               |                      |                        |  |   |
| 10   | 250 <sup>o</sup> | 1                             | 30                   | 3.3                    | 1.12   | 75.2                                      |
| 11   | 300 <sup>o</sup> | 1                             | 30                   | 5.5                    | 0.91   | 61.1                                      |
| 12   | 350 <sup>o</sup> | 1                             | 30                   | 5.5                    | 0.77   | 51.7                                      |
| 13   | 400 <sup>o</sup> | 1                             | 30                   | 5.5                    | 0.74   | 49.7                                      |

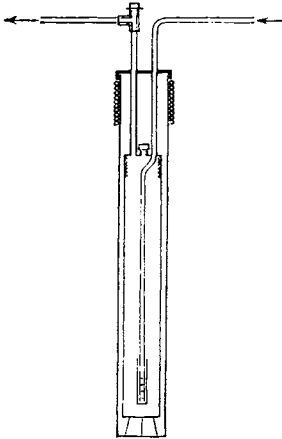
<sup>1)</sup> Die Bildung von Siliciumwasserstoff war bei diesen Versuchen nur in geringem Umfange zu beobachten. Derselbe entwich seines niedrigen Siedepunktes halber beim Aufthauen des Reactionsproductes fast vollständig, weshalb wir auf seine Gegenwart keine Rücksicht zu nehmen brauchten.

Darnach geben also die silicidreichsten Legirungen die höchsten Ausbeuten an Siliciumchloroform.

Vergleicht man unsere Resultate mit denjenigen früherer Forscher, so findet man die Angaben Gattermann's vollauf bestätigt, ebenso im wesentlichen diejenigen von Combes, wengleich eine Bildung von 80 pCt. Siliciumchloroform etwas zu hoch erscheint; dagegen müssen die Angaben von Warren bezweifelt werden.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Siliciumchloroform eignet sich nach obigen Ermittelungen am besten das Verfahren von Combes, welches von dem käuflichen 20-procentigen Kupfersilicid ausgeht.

Dem zur Zersetzung des Silicides nöthigen Apparat gaben wir in Anlehnung an Combes' kurze Angaben die nebenstehend skizzirte Form. Der ganz aus Eisen hergestellte Apparat besteht aus zwei Theilen: Ein äusseres, ca. 8.5 cm weites und ca. 65 cm langes Rohr dient als Heizmantel für die Herstellung der zur Reaction erforderlichen Temperatur von ca. 300°, welche am besten durch siedendes Diphenylamin erreicht wird. An seinem obersten Theile ist es mit Blei-Kühlschlangen versehen und dient so als Rückflusskühler. Ein lose aufgesetzter und mit zwei Löchern für die Zu- bzw. Ab-Leitungsrohre versehener Deckel dient als Abschluss. In dem Heizmantel befindet sich das eigentliche Reactionsgefäss, bestehend aus einem ca. 7 cm weiten und ca. 50 cm langen Rohre mit drei kurzen Füßen und gasdicht verschraubbarem Deckel. Durch diesen gehen ein Zu- und ein Ab-Leitungsrohr hart eingelöthet hindurch. Ferner besitzt der Deckel noch eine ca. 2 cm weite Oeffnung mit dichtverschraubbarem Verschluss zur Einfüllung des Kupfersilicids. Das Einleitungsrohr besitzt — ausser einer Oeffnung unten



— noch eine Anzahl seitlicher Löcher ringsherum bis zur Höhe von 10 cm vom Ende, um das zuströmende Salzsäuregas gut zu vertheilen. Dieses untere Ende des Einleitungsrohres umgiebt man zweckmässig mit einer Kupferdrahtnetz-Hülse, um zu verhüten, dass die Oeffnungen durch das sich im Verlaufe der Reaction bildende Kupfer, welches zu harten Massen zusammenbackt, verstopft werden. Das Abzugsrohr besitzt am Knie einen verschraubbaren Knopf, damit man von hier aus mit einem Drahte hindurchfahren kann, falls sich das Rohr einmal verstopfen sollte, was aber bei sorgfältigem Arbeiten nicht eintritt. Der Apparat fast gut 2 kg Kupfersilicid und wird damit ganz gefüllt.

Ehe man Salzsäuregas zuleitet, trocknet man den mit Kupfersilicid beschickten Apparat mehrere Stunden, indem man ihn erhitzt und trocknen Wasserstoff durchleitet. Um den zur Reaction nothwendigen, starken und regelmässigen Salzsäurestrom zu erhalten, benutzt man vortheilhaft den von E. Geisel con-

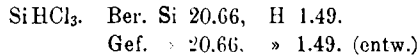
struirten Gasentwicklungsapparat mit automatischer Regulirung<sup>1)</sup>. Das Gas muss sorgfältig mit Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknet werden.

Ein Theil der abdestillirenden Producte lässt sich mit Hülfe eines durch eine Kältemischung gekühlten Schlangenrohres condensiren. Um sich jedoch vor bedeutenden Verlusten zu schützen, schaltet man noch eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage dahinter. In dieser sammelt sich fast reines Siliciumchloroform.

Gesammtausbeute ca. 800 g Rohproduct und ca. 400 g reinstes Siliciumchloroform aus 2 kg Kupfersilicid.

Die Reinigung geschieht durch sorgfältigste fractionirte Destillation in einem mit hohem Colonnenaufsatz versehenen Kolben, wobei jede Dampfüberhitzung sorgsam zu vermeiden ist. Der Siedepunkt muss constant + 33—34° sein.

Um die Reinheit des gewonnenen Siliciumchloroforms zu prüfen, haben wir mit solchem, das unter 34.5° übergegangen war, eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffs und des Siliciumgehaltes ausgeführt, und zwar erstere auf die oben beschriebene Weise, letztere aber, indem ein mit abgewogener Substanz gefülltes Glaskügelchen in einem Glasrohr unter Ammoniak mit Hülfe eines Glasstabes zerdrückt und dann der Inhalt in einer Platinschale zur Trockne gebracht, gegläht und gewogen wurde. Das Gewicht des Glaskügelchens musste von der gefundenen Menge Kieselsäure abgezogen werden. Beide Bestimmungen ergaben die theoretisch berechneten Werthe:



Die quantitative Bestimmung des Wasserstoff-Gehaltes in einem zwischen 35° und über 40° übergegangenem Product ergab dagegen nur 1.36 pCt. Wasserstoff.

Wir glauben, annehmen zu können, dass nach diesen Untersuchungen die Darstellung von Siliciumchloroform hinfort keine Schwierigkeiten mehr bieten dürfte.

#### Die Eigenschaften des Siliciumchloroforms.

Ueber das physikalische und chemische Verhalten des Siliciumchloroforms finden sich in der Literatur folgende Notizen.

Der Siedepunkt wird sehr verschieden, zwischen 33° und 42° liegend, angegeben. Die Dichte wurde zu ungefähr 1.65<sup>2)</sup> bestimmt. Silicium-

<sup>1)</sup> Zu beziehen von Victor Lietzau, Danzig. Publication folgt demnächst.

<sup>2)</sup> Buff und Wöhler, Ann. d. Chem. 104, 96.

chloroform soll bei höherer Temperatur in Silicium, Siliciumtetrachlorid und Salzsäure zerfallen<sup>1)</sup>. Bei der Verbrennung bilden sich Siliciumoxyd und Salzsäure<sup>1)</sup>. Der Dampf ist leicht entzündlich<sup>2)</sup>, brennt mit schwach leuchtender Flamme und explodirt, mit Sauerstoff gemischt, im Endiometer beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens<sup>3)</sup>. Wird der Dampf in Wasser von 0° geleitet, so bildet sich Silicoameisensäureanhydrid,  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ <sup>4)</sup>; mit schmelzendem Aluminium entstehen krystallisirtes Silicium und Aluminiumchlorid neben Wasserstoff<sup>5)</sup>. Absoluter Alkohol bildet Silicoameisensäureäthylester,  $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ , mit Chlor entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Siliciumtetrachlorid<sup>6)</sup>. Natrium wirkt nicht ein<sup>7)</sup>.

Die Einwirkung von Ammoniak hatten zuerst Wöhler und Deville<sup>8)</sup> untersucht. Sie gaben an, sowohl aus Siliciumchloroform wie aus Siliciumtetrachlorid und Ammoniak »Siliciumstickstoff« erhalten zu haben, der sich auch direct aus den Elementen in der Glühbitze bei Abwesenheit von Sauerstoff bilden soll. Derselbe sei so beständig, dass er sich beim Glühen an der Luft nicht oxydiren lasse.

In neuerer Zeit untersuchte Besson<sup>9)</sup> die Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchloroform und Siliciumbromoform, doch konnte er keine einheitlich zusammengesetzte Verbindung dabei erhalten.

Siliciumchloroform soll schliesslich mit Phosphorwasserstoff unter Druck feste Krystalle bilden<sup>10)</sup>, womit sich indessen die vorliegende Arbeit nicht beschäftigt hat.

In Ergänzung dieser Daten ermittelten wir an unserem reinen Siliciumchloroform Folgendes:

#### Physikalisches Verhalten.

Der Siedepunkt wurde mit Hilfe eines hohen Linnemannschen Siedeaufsatzes festgestellt. Der Kolben mit Siliciumchloroform befand sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur immer möglichst niedrig gehalten wurde, sodass Tropfen für Tropfen der Flüssigkeit überging. Erst nach öfterem Destilliren gelang es, den Siedepunkt

<sup>1)</sup> Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 143, 121, und Pape, Ann. d. Chem. 222, 359.

<sup>2)</sup> Buff und Wöhler, Ann. d. Chem. 104, 96.

<sup>3)</sup> Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 143, 122.

<sup>4)</sup> Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 143, 122.

<sup>5)</sup> Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 143, 121.

<sup>6)</sup> Wöhler, Ann. d. Chem. 127, 271.

<sup>7)</sup> Wöhler und Deville, Ann. d. Chem. 104, 256.

<sup>8)</sup> Besson, Compt. rend. 112, 530.

<sup>9)</sup> Besson, Compt. rend. 112, 532.

constant zu bekommen. Enthält nämlich das Siliciumchloroform geringe Mengen von Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff oder Salzsäure, so wird sein Siedepunkt sofort stark geändert. Enthält es viel Salzsäure oder Wasserstoff gelöst, so entweichen diese schon bei 20° in solcher Menge, dass die Flüssigkeit lebhaft zu sieden scheint, und in einer mit Eis gekühlten Vorlage sammeln sich Tropfen von mitgerissenem Siliciumchloroform an, was leicht zu der Vermuthung führen kann, dass man es mit einem neuen Stoffe zu thun habe<sup>1)</sup>. Nach öfterem Destilliren blieb der Siedepunkt bei 33.0° bei dem reducirten Barometerstande von 758 mm stehen.

Der hier gefundene Siedepunkt stimmt mit dem von Pape<sup>2)</sup> angegebenen überein, während er sonst immer höher ermittelt wurde.

Den Schmelzpunkt des Siliciumchloroforms ermittelten wir (Ruff und Geisel) zu  $-134^{\circ}$  absolut; dieselbe Zahl fanden wir für dessen Erstarrungspunkt.

Versuchsordnung: In das innerste von drei in einander gesteckten Reagensgläsern, deren äusserstes in einem Dewar-Gefäss mit flüssiger Luft gekühlt wurde, wurden 6 ccm mehrfach destillirtes Siliciumchloroform gegeben. In der Flüssigkeit befanden sich ein Pentanthermometer und ein Rührer aus Nickeldraht. Thermometer und Rührer waren möglichst dicht durch einen Kork geführt, um die Luftfeuchtigkeit während des Versuches von dem Siliciumchloroform fern zu halten. Nachdem der Schmelzpunkt zunächst annähernd festgestellt war, wurde zu seiner genauen Ermittlung unter fortdauerndem Rühren die Bewegung des Thermometers genau beobachtet und die Werthe von 15 zu 15 Secunden notirt. Auf diese Weise wurde die Erstarrungs- wie die Schmelz-Curve ermittelt. Auf Ersterer lag der Haltepunkt bei  $-141.3$  bis  $-141.4^{\circ}$ , auf Letzterer bei  $-141^{\circ}$ .

Darauf wurde das benutzte Thermometer mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstaltgeachten Kupfer Constantan-Element controllirt, wobei die gleiche Apparatur, mit Ligroin statt Siliciumchloroform gefüllt, zur Verwendung kam; danach entsprachen  $141^{\circ}$  des Pentanthermometers  $134^{\circ}$  des Luftthermometers.

Das specifische Gewicht des Siliciumchloroforms wurde in einem mit 2 eingeschliffenen Glasstöpseln verschliessbaren Pyknometer, dessen Inhalt sich durch Auswägen mit luftfreiem Wasser zu 15.3370 ccm ergab, bestimmt.

15.3370 ccm wogen mit Siliciumchloroform von  $13.5^{\circ}$  20.6697 g, also wiegt 1 ccm bei  $13.5^{\circ}$  1.3477 g.

15.3370 ccm wogen mit Siliciumchloroform von  $19.0^{\circ}$  20.4534 g, also wiegt 1 ccm bei  $19.0^{\circ}$  1.3336 g.

<sup>1)</sup> s. z. B. Buff und Wöhler, Ann. d. Chem. 104, 107.

<sup>2)</sup> Pape, Ann. d. Chem. 222, 359, und Lengfeld, Americ. chem. Journ. 21, 533 [1899].



Nimmt man die Zunahme der Dichte zwischen  $19.0^{\circ}$  und  $13.5^{\circ}$  als eine gleichmässige an, so verändert sich die Dichte innerhalb eines Grades um 0.002564. Bei  $15^{\circ}$  ist sie dann = 1.3438. Nach den Entdeckern des Siliciumchloroforms hatte keiner wieder die Dichte bestimmt. Diese gaben sie zu ungefähr 1.65<sup>1)</sup> an, hatten also einen von dem unseren ziemlich abweichenden Werth gefunden.

Atomvolumen des Siliciums. Aus der von uns ermittelten Dichte des Siliciumchloroforms berechnet sich dessen Molekularvolumen bei  $15^{\circ}$  zu  $V_m = \frac{135.76}{1.3438} = 101.03$ .

Der entsprechende Werth für das Siliciumtetrachlorid ergibt sich aus den Daten von Thorpe<sup>2)</sup>, welcher das spezifische Gewicht des Siliciumtetrachlorids bei  $0^{\circ} = 1.52408$  fand. Setzt man das Volumen des Siliciumtetrachlorids bei  $0^{\circ} = 1.0000$ , so ist es nach Thorpe bei  $15^{\circ} = 1.02060$ . Hieraus folgt die Dichte bei  $15^{\circ}$ :

$$D_{15^{\circ}} = \frac{1.52408}{1.02060} = 1.4933.$$

Das Molekularvolumen des Siliciumtetrachlorids ist dann:

$$V_m = \frac{170.20}{1.4933} = 113.98.$$

Setzt man zur Berechnung des Atomvolumens des Siliciums in beiden Werthen gleiche Grössen für Chlor und Wasserstoff ein<sup>3)</sup>, so ergibt sich ohne Berücksichtigung des Traube'schen Covolumens, das Atomvolumen des Siliciums

$$\begin{aligned} \text{aus Siliciumtetrachlorid} &= 61.18 \\ \text{und aus Siliciumchloroform} &= 58.33. \end{aligned}$$

Löslichkeitsverhältnisse. Siliciumchloroform lässt sich mit Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Benzol, Siliciumtetrachlorid, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid, Arsenrichlorid in jedem Verhältniss mischen. (Zufällig wurde auch beobachtet, dass Siliciumchloroform sowohl wie Siliciumtetrachlorid ziemlich grosse Mengen Paraffin lösen, welches durch Abkühlen theilweise wieder abgeschieden werden kann.)

#### Chemisches Verhalten.

Zerfall bei hoher Temperatur. Buff und Wöhler geben an, dass Siliciumchloroform, wenn es durch ein glühendes Rohr geleitet wird, in Silicium, Siliciumtetrachlorid und Salzsäure zerfalle. Da nun Salzsäure bei Rothgluth auf Silicium einwirkt unter Bildung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 104, 96.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 37, 327.

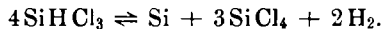
<sup>3)</sup> Vergl. Biltz, Mol.-Gew.-Bestimmung, 1898.

von Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff, so war die Bildung von Salzsäure bei der Zersetzung unwahrscheinlich; daher wurden jene Angaben auf ihre Richtigkeit geprüft.

Die Versuchsanordnung war folgende: Aus einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer wurde der Stickstoff zuerst durch eine glühende Röhre mit Kupfer geleitet; dann passirte er eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und ein mehrfach umgebogenes, in flüssiger Luft befindliches Rohr zum vollständigen Trocknen, worauf er durch ein Reagensglas mit Siliciumchloroform ging, um dann, mit dessen Dämpfen beladen, durch ein im Verbrennungssofen erhitztes Jenaer Rohr getrieben zu werden. Auf der anderen Seite wurden die Dämpfe wieder durch flüssige Luft condensirt und die entweichenden Gase über Quecksilber aufgefangen. Die Temperatur wurde allmählich gesteigert. Bei starker Rothgluth (ca. 800°) beschlug sich das Rohr mit einem Spiegel von Silicium.

Nach Beendigung des Versuchs fand sich in der Vorlage keine Salzsäure, sondern nur Siliciumtetrachlorid mit wenig unverändertem Siliciumchloroform.

Das über Quecksilber gesammelte Gas aber enthielt neben dem Stickstoff erhebliche Mengen Wasserstoff; es verpuffte mit Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Der Vorgang bei der Zersetzung entspricht demnach der bei ca. 800° umkehrbaren Gleichung:



Als der Versuch mit der Abänderung wiederholt wurde, dass die Dämpfe diesmal im Wasserstoffstrom durch das Rohr getrieben wurden, konnte im Einklang mit dieser Auffassung festgestellt werden, dass die Zersetzung nun erst bei heller Rothgluth erfolgte, also bei etwa 900°. In der Vorlage befand sich nur Siliciumtetrachlorid und keine Salzsäure. Das Auftreten von Zwischenproducten, die möglicherweise hätten entstehen können, wurde nicht beobachtet.

Um zu prüfen, ob das Glas einen Einfluss auf die Zersetzung hat, wurde der Versuch im Platinrohr wiederholt. Hierin erfolgte die Zersetzung in der That bei noch höherer Temperatur; denn erst mit Hilfe eines kräftigen Gebläses wurde dieselbe erreicht.

Verhalten gegen Metalle, Aluminiumchlorid, Schwefel und rothen Phosphor. Ebenso wenig wie mit Natrium (s. o.) reagirte das Siliciumchloroform auch mit Natriumamalgam. Quecksilber, Silber, Kupfer, Zinn zu einem irgendwie erheblichen Betrag, obwohl diese Metalle in feinst vertheilter Form mit Siliciumchloroform im Schiessrohr auf 150° erhitzt wurden. Die betreffenden Metalle liessen sich ihrer ganzen Menge nach unverändert wieder zurückgewinnen. Dasselbe beobachteten wir beim Aluminiumchlorid und Schwefel, welche während des Versuchs einfach umkrystallisirt worden waren. Gleichwohl hatte das Siliciumchloroform in all' diesen

Fällen zu geringem Betrag Umsetzung in Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff erlitten; gelegentlich liessen sich auch sehr geringe Mengen höher siedender Producte (wahrscheinlich Oxychlorid) beobachten, welche mit Natronlauge keinen Wasserstoff entwickelten; ob diese Umsetzung allein eine Folge der Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren oder einer Reaction mit dem Glas oder einem stabileren Gleichgewichtszustand bei 150° entspricht, liess sich bei der experimentellen Schwierigkeit dieser Versuche einwandfrei nicht entscheiden; doch neigen wir zur Annahme des zweiten Falles hin.

Bei der Einwirkung von rothem Phosphor bildete sich neben sehr geringen Mengen höher siedender Siliciumverbindungen etwas Phosphorwasserstoff.

#### Verhalten gegen Oxyde.

Allen untersuchten Oxyden gegenüber zeigte Siliciumchloroform ein starkes Reduktionsvermögen; freilich ist, da sich bei derartigen Reductionen stets Wasser bildet und dieses das Siliciumchloroform zu Silicoameisensäureanhydrid zersetzt, letzteres an der Reaction stark mitbetheiligt.

Chromtrioxyd. Siliciumchloroform und Chromtrioxyd wurden in molekularer Mischung 12 Stunden auf 160° erhitzt. Als das in einer Kältemischung abgekühlte Rohr geöffnet wurde, entwich Salzsäure unter ziemlich starkem Druck. In der Röhre blieb unverändertes Siliciumchloroform neben einem festen Rückstand. Nach dem Abdestilliren des ersteren wurde dieser im Fractionirkolben erhitzt, wobei bei 115—120° ein rothes Oel überging, welches das Verhalten von Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , zeigte. Zurück blieb ein Gemenge eines hellgelben und eines dunkelgrünen Körpers, die mechanisch gesondert wurden. Der hellgelbe Rückstand war fast reine Kieselsäure, wie sich beim Abrauchen desselben mit Flusssäure, beim Glühen und nach seinem Verhalten in der Boraxperle feststellen liess. Der dunkelgrüne Körper war in Alkalien und Säuren unlöslich, bei Rothgluth beständig und wurde durch Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat und Versetzen der Lösung mit essigsäurem Blei als Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , erkannt.

Die Umsetzung fand also nach folgender Gleichung statt:



Schwefeltrioxyd. Siliciumchloroform wurde mit Schwefeltrioxyd im Verhältniss  $2\text{SO}_3 : \text{SiHCl}_3$  12 Stunden im Schiessrohr auf 160° erhitzt. Die Röhre wurde in flüssiger Luft geöffnet. Beim Einstellen derselben in eine Eis-Kochsalz-Mischung begann sofort ein lebhaftes Sieden. Die bis zur Zimmertemperatur übergehenden Gase, dem Geruch nach Salzsäure und Schwefeldioxyd, wurden mittels

flüssiger Luft condensirt. Die Trennung derselben durch öftere Fractionirung konnte nicht erreicht werden, da deren Siedepunkt ständig gleichmässig anstieg; doch liess sich feststellen, dass der Schmelzpunkt eines Theils der Stoffe bei ca.  $-80^{\circ}$  lag, während der Schmelzpunkt des Schwefeldioxyds  $-79^{\circ}$  ist. Schliesslich wurden die Gase fractionirt in Wasser eindestillirt. Die ersten Fractionen (ca.  $-80$  bis  $-50^{\circ}$ ) wurden von demselben begierig absorbirt und bestanden in der Hauptsache aus Salzsäure. Die späteren Fractionen wurden allmählich weniger stark vom Wasser aufgenommen, und es machte sich der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Bei  $-30$  bis  $-10^{\circ}$  entwichen mit den Gasen Spuren von Siliciumchloroform, welches sich mit dem Wasser unter Bildung von Silicoameisensäure zersetzte. Im Zusammenhang damit zeigte das Wasser, in das die Gase geleitet worden waren, ein merkwürdiges Verhalten. Beim Stehen oder rascher beim Kochen schied sich daraus Schwefel ab.

Lösungen von schwefliger Säure oder schwefliger Säure und Salzsäure allein in Wasser zeigen dies Verhalten auch beim Kochen nicht. Fügt man jedoch wenig Siliciumchloroform zu wässriger schwefliger Säure, so scheidet sich beim Kochen alsbald Schwefel ab. Es wird also schweflige Säure durch Silicoameisensäureanhydrid bis zu Schwefel reducirt.

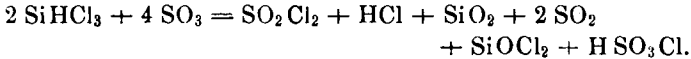
Die bis zur Zimmertemperatur nicht flüchtigen Verbindungen wurden aus dem Schiessrohr in einen Fractionirkolben übergetrieben und aus einem Glycerinbade abdestillirt. Im Schiessrohr blieb galertige, in Natronlauge lösliche Kieselsäure zurück.

Beim erstmaligen Fractioniren des Destillats stieg die Temperatur stetig an, und es entwich fortwährend schweflige Säure. Bei ca.  $300^{\circ}$  blieb nochmals in Natronlauge lösliche Kieselsäure zurück. Beim erneuten Destilliren wurden die Dämpfe, die zwischen  $55^{\circ}$  und  $80^{\circ}$  und diejenigen, welche zwischen  $135^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  übergangen, getrennt aufgefangen. Erstere enthielten Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (Sdp.  $69^{\circ}$ ), wie durch Erwärmen mit Schwefel und Aluminiumchlorid nachgewiesen wurde, wobei sich schweflige Säure und Schwefelchlorür bildeten<sup>1)</sup>, daneben aber auch offenbar Siliciumtetrachlorid (Sdp.  $59^{\circ}$ ); denn beim Waschen desselben schied sich reine Kieselsäure aus. Das bei  $135$ — $160^{\circ}$  übergegangene Product gab mit Wasser die Reactionen von Salzsäure und Schwefelsäure und zischte unter starker Erwärmung mit Wasser lebhaft auf, wobei sich ebenfalls Kieselsäure ausschied. Das Aufzischen des Wassers deutet auf Chlorsulfonsäure,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , (Sdp.  $152^{\circ}$ ) hin, die ausgeschiedene Kieselsäure kann von Siliciumoxydchlorid,  $\text{SiOCl}_2$  (Sdp.  $137^{\circ}$ ), herrühren.

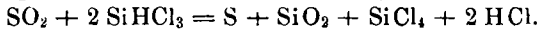
<sup>1)</sup> Vergl. O. Ruff, diese Berichte 34, 1749 [1901].

Bei 200° blieben etwas flüssige Verbindungen zurück, die mit Wasser Kieselsäure ausschieden und mit Natronlauge keinen Wasserstoff entwickelten.

Die folgende Gleichung erklärt das Auftreten der mit mehr oder weniger Sicherheit nachgewiesenen Verbindungen:

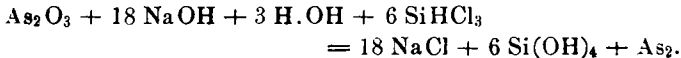


Schwefeldioxyd: Unter Ausschluss von Wasser wirkten Schwefeldioxyd und Siliciumchloroform bei gewöhnlicher Temperatur im Schiessrohr nur wenig aufeinander ein. Bei höherer Temperatur bildete sich durch Reduction der schwefligen Säure etwas Schwefel, Salzsäure und Siliciumtetrachlorid. Die Hauptmasse blieb unverändert. Der Vorgang wird durch die Gleichung ausgedrückt:



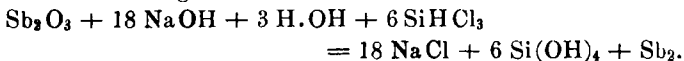
(Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Siliciumchloroform in Gegenwart von Wasser ist schon weiter oben berichtet worden.)

Arsenige Säure: Trockenes Arsenrioxyd und Siliciumchloroform reagiren erst bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr. Das Reducionsvermögen des Siliciumchloroforms wird am schönsten sichtbar, wenn man arsenige Säure mit Siliciumchloroform versetzt und mit Natronlauge anfeuchtet. Sofort wird die Masse dunkel und beim Erwärmen schwarz in Folge einer Abscheidung von metallischem Arsen. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Auch in neutraler Lösung findet die Reduction von arseniger Säure statt. Mischt man dieselbe nämlich mit Natriumbicarbonat und giebt zu dem Gemenge Siliciumchloroform und etwas Wasser, so tritt beim Erwärmen dieselbe Reduction ein. Auch schon bei längerem Kochen von arseniger Säure, Siliciumchloroform und Wasser wird Arsen abgeschieden.

Antimonige Säure: In gleicher Weise wie arsenige Säure wird auch antimonige Säure von Siliciumchloroform reducirt. Auch hier tritt beim Befeuchten der beiden Stoffe mit Natronlauge eine Schwärzung der Masse durch Abscheidung von metallischem Antimon ein, die beim Erwärmen lebhafter wird. Ebenso findet auch hier die Reduction in Natriumbicarbonatlösung statt. Den ganz analogen Vorgang drückt die Gleichung aus:



Diese Umsetzungen können unter Umständen als Reactionen auf Silicoameisensäure benutzt werden, deren reducirender Wirkung sie gutzuschreiben sind; dieselbe reducirt in ähnlicher Weise auch Feh-

ling'sche Lösung, Ammoniummolybdat, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Ferricyankalium und alkalische Wismuthoxydlösung, dagegen nicht Arseniate, Chromate und Plumbite.

Rein eine Wirkung des Siliciumchloroforms ist dagegen u. a. die jüngst schon von uns beschriebene Reduction von Arsentrifluorid und Antimontrifluorid.

Arsenrichlorid, Zinntetrachlorid, Bortrichlorid, Titantetrachlorid zeigten beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Siliciumchloroform bei 150<sup>0</sup> äusserlich keine Veränderung, doch fand beim Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid eine partielle Zersetzung des Siliciumchloroforms offenbar katalytischer Art unter Bildung von Wasserstoff statt.

#### Siliciumchloroform und Ammoniak (Siliciumstickstoffhydrür).

(Gemeinschaftlich mit E. Geisel.)

Besson<sup>1)</sup> hat bei der Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchloroform die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen nicht beobachten können. Auch Gattermann<sup>2)</sup> und Lengfeld<sup>3)</sup> scheinen ähnliche Erfahrungen gemacht zu haben; denn diese geben schon vor 15 bzw. 5 Jahren an, mit der Untersuchung darüber beschäftigt zu sein, ohne dass sie darauf hin etwas veröffentlicht hätten.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchloroform ist eine sehr heftige, unter starker Wärmeentwicklung, eventuell sogar unter Feuerscheinung, verlaufende. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb Besson kein Reactionsproduct von einheitlicher Zusammensetzung erhalten hat; denn unter der Wirkung der Reactionswärme konnten sich die primär gebildeten Producte leicht wieder zersetzen.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass sich das Reactionsproduct ohne gleichzeitige Zersetzung erhalten lassen würde, wenn man die Stoffe genügend verdünnt und bei hinreichend tiefer Temperatur aufeinander wirken liess. Dieser Idee folgend, stellten wir eine Reihe von mühsamen Versuchen qualitativer und quantitativer Art an, welche dazu dienen sollten, den Verlauf der Reaction, besonders hinsichtlich des im Siliciumchloroform-Molekül enthaltenen Wasserstoffes, zu ermitteln, ferner die günstigste Reactionstemperatur und den Grad der Verdünnung der aufeinander wirkenden Stoffe, sowie auch die am besten zur Verdünnung zu verwendenden Gase auszuprobiren. Hierbei zeigte es sich, dass es möglich ist, bei starker Verdünnung der auf einander wirkenden Stoffe mit Wasserstoff und guter Vorküh-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 112, 530.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 194 [1889].

<sup>3)</sup> Amer. chem. Journal 21, 531 [1899].

lung der völlig trocknen Gase die Reaction in einer Kältemischung von  $15^{\circ}$  so zu leiten, dass der Wasserstoff des Siliciumchloroformmoleküls vollständig erhalten bleibt; verwendet man aber statt Wasserstoff Luft, oder arbeitet man bei höherer Temperatur, so sind Wasserstoffverluste unvermeidlich.

Das Ergebniss dieser Versuche war folgendes Verfahren zur Darstellung des Reactionsproductes zwischen Siliciumchloroform und Ammoniak:

Das Siliciumchloroform befand sich in einem kleinen Fractionirkolben. Ueber die Flüssigkeit (nicht hindurch!), wurde bei gewöhnlicher Temperatur ein mässig starker Strom von sorgfältig getrocknetem Wasserstoff geleitet, welcher die Dämpfe des Siliciumchloroforms dem Reactionsgefäss zuführte. Die Stärke des Ammoniakstromes wurde so bemessen, dass Ammoniak dauernd in geringem Ueberschuss blieb, was an der Reaction des Reactionsgefäss verlassenden Gases zu erkennen war. Das Ammoniak wurde durch einen gleich starken Wasserstoffstrom verdünnt; beide Gase waren sorgfältig getrocknet.

Das Reactionsgefäss bestand aus einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche von 250 ccm Inhalt. In die drei Hälse führten drei ca. 35 cm lange, ca. 10 mm weite, am oberen Ende zu T-Stücken ausgebildete Glasröhren gut abgedichtet hinein; die zwei äusseren dienten als Zuleitungsröhren für die beiden Gasströme; durch das dritte Rohr entwich der Wasserstoff mit dem überschüssigen Ammoniak. Die Woulf'sche Flasche samt den Zuleitungsröhren stand in einem Gefäss mit Kältemischung von  $15-20^{\circ}$ , sodass die Gase selbst vorgekühlt wurden, ehe sie zusammentrafen.

Durch richtige Regulirung der Gasströme liess es sich leicht erreichen, dass die reagirenden Stoffe in der Flasche und nicht in den Röhren zusammentrafen. Trat dies aber doch einmal ein und verstopften sich die Röhren, so war dadurch, dass die Zuleitungsröhren oben als T-Stücke ausgebildet waren, dafür gesorgt, dass man mit einem Drahte oder Glasstabe jederzeit Luft schaffen konnte.

Das Reactionsproduct zwischen Siliciumchloroform und Ammoniak — wir werden es der Kürze halber als »Rohproduct« bezeichnen — ist ein feines, weisses Pulver vom Geschmack des Ammoniumchlorids, das mit Natronlauge Wasserstoff und Ammoniak entwickelt, mit Wasser unter Abscheidung von Silicoameisensäure resp. Kieselsäure und Wasserstoff sich zersetzt und die stark reducirenden Eigenschaften des Siliciumchloroforms und der Silicoameisensäure zeigt.

Durch sein Reductionsvermögen unterscheidet es sich schon qualitativ von dem Product, welches aus Siliciumtetrachlorid und Ammoniak entsteht und von Wöhler und Deville<sup>1)</sup> für identisch mit jenem gehalten wurde; ausserdem ist es von demselben aber auch seiner quantitativen Zusammensetzung nach völlig verschieden, da es den Wasser-

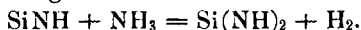
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 104, 256.

stoff des Siliciumchloroforms in Form eines Siliciumstickstoffhydrürs  $\text{N:Si.H}$ , noch vollständig enthält. Die Zusammensetzung des Rohproductes entsprach, wenn es über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zur Constanz gebracht wurde, der Formel:



Der Ammoniakgehalt schwankt etwas je nach den Bedingungen, unter denen das Product zur Constanz gebracht wird.

Es gelang nicht, das Ammoniak völlig zu entfernen, ohne dass, wenn auch in geringem Maasse, eine Zersetzung des Siliciumstickstoffhydrürs in folgendem Sinne eintrat:



Dies bewies das Auftreten geringer Mengen von Wasserstoff und die Zusammensetzung des Productes, welches wir bei dem Versuche erhielten, es im völligen Vacuum bei Zimmertemperatur bezw. bei  $100^\circ$  vom Ammoniak zu befreien.

1. Rohproduct, 24 Stunden mit Phosphorpentoxyd im Vacuum der Quecksilberluftpumpe bei  $20^\circ$ .

Analyse des Rückstandes:

| Si   | N                             |
|--|-------------------------------|
| 14.36 pCt.                                       | 28.52 pCt.                    |
| Angew. 0.1054 g                                  | 0.1636 g                      |
| Gef. 0.0322 g $\text{SiO}_2$                     | 33.23 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl |
| Cl   | H (entw.)                     |
| 53.23 pCt.                                       | 0.96 pCt.                     |
| Angew. 0.1832 g                                  | 0.1826 g                      |
| Gef. 27.50 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> | Druckdifferenz = 155.2 mm     |
|  | Kolbenvolumen = 103.73 ccm    |
|  | t = $23^\circ$                |

Atomverhältniss: 1 Si : 1.05 N : 1.9 H (entw.) : 3  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Formel:  $\text{Si}_1 \text{N}_{1.05} \text{H}_{1.05} = 0.95 \text{SiNH} + 0.05 \text{Si}(\text{NH})_2$ .

2. Dasselbe bei  $100^\circ$ .

Analyse des Rückstandes:

| Si                           | N                              | Cl      |
|------------------------------|--------------------------------|---------|
| 14.03 pCt.                   | 29.17 pCt.                     | —       |
| Angew. 0.1639 g              | 0.2069 g                       | 3 Atome |
| Gef. 0.0489 g $\text{SiO}_2$ | 42.98 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl  | —       |
|                              | H (entw.)                      |         |
|                              | 0.85 pCt.                      |         |
|                              | Angew. 0.2737 g                |         |
|                              | Gef. Druckdifferenz = 202.3 mm |         |
|                              | Kolbenvolumen = 103.73 ccm     |         |
|                              | t = $18^\circ$                 |         |

Atomverhältniss: 1 Si : 1.15 N : 1.7 H (entw.).

Formel:  $\text{SiN}_{1.15} \text{H}_{1.15} + 3 \text{NH}_4\text{Cl} = 0.85 \text{SiNH} + 0.15 \text{Si}(\text{NH})_2$ .



Zur Ermittlung der Zusammensetzung und der Formeln dieser und aller nachfolgenden Verbindungen verfahren wir stets wie folgt:

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak, des Siliciums als Kieselsäure und des Chlors in verdünnter salpetersaurer Lösung der erst mit Natronlauge<sup>1)</sup> aufgenommenen Substanz geschahen in der üblichen Weise.

Für jedes gefundene Chloratom wurde ein Atom Stickstoff vom Gesamtstickstoff als zum Chlorammonium gehörend abgezogen, der Rest des Stickstoffs ist als an Silicium gebunden zu betrachten.

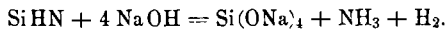
Der Wasserstoff wurde, soweit es sich um den durch Natronlauge entwickelbaren Wasserstoff handelte, auf volumetrischem Wege unter Benutzung der eleganten Methode von Wohl<sup>2)</sup> ermittelt, indem die Substanz in dem von jenem<sup>3)</sup> beschriebenen Gaskolben mit reiner, kohlenstofffreier Natronlauge zersetzt wurde, worauf wir das gebildete Ammoniak durch Ausspülen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser entfernten.

Aus Substanzgewicht (s), Kolbenvolumen (v), Druckdifferenz (D) und Versuchstemperatur (t), berechnet sich dann leicht die ermittelte Menge Wasserstoff in Gewichtsprocenten nach der Formel:

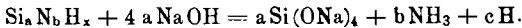
$$\text{pCt. H} = \frac{v \cdot D \cdot 0.0008995 \cdot 100}{760 \cdot (1 + \alpha t) \cdot s} \quad (0.0008995 \text{ g} = 1 \text{ ccm H}).$$

Der im Molekül enthaltene Gesamtwasserstoff wurde aus den übrigen Daten errechnet. Zu dieser Rechnung gelangten wir auf Grund folgender Ueberlegung:

Alle Silicium-Stickstoff- oder Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen, welche durch Natronlauge zersetzbar sind, bilden bei dieser Zersetzung Kieselsäure und Ammoniak unter eventuellem Freiwerden von Wasserstoff. Eine Verbindung von der Formel  $\text{Si}_a\text{N}_b\text{H}_x$  z. B. würde durch Natronlauge in folgender Weise zersetzt werden:



Sowohl bei dieser wie bei jeder anderen derartigen Siliciumverbindung kommen bei solcher Zersetzung auf je 1 Atom Silicium je 4 Mol. Natronlauge. Eine Verbindung von der allgemeinen Formel  $\text{Si}_a\text{N}_b\text{H}_x$  wird daher durch Natronlauge nach folgender Gleichung zersetzt:



Sind in dieser Gleichung a, b und c bekannt, so kann man leicht auch x, die unbekannt Anzahl Wasserstoffatome im Molekül berechnen; man löst die Gleichung in ihre einzelnen Summanden auf und bekommt dann unter Entfernung der sich auf beiden Seiten heraushebenden Glieder:

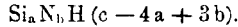
$$\begin{aligned} x \text{ H} &= -4 a \text{ H} + 3 b \text{ H} + c \text{ H} \\ x &= c - 4 a + 3 b. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Bei Bereitung dieser aus metallischem Natrium bewährte sich das Verfahren von Küster, Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 474, vorzüglich.

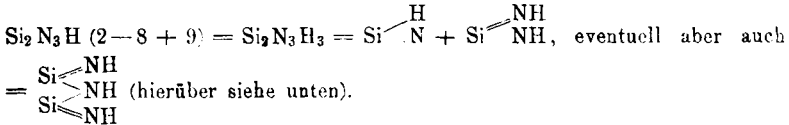
<sup>2)</sup> Wohl, diese Berichte 36, 1420 [1903]; 37, 451 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3502 [1902].

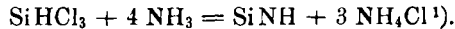
Aus dem gefundenen Atomverhältniss  $S_a:N_b:H_c$  (entw.) ergibt sich also die Zusammensetzung der Verbindung selbst zu



Wenn sich z. B. das Atomverhältniss einer Siliciumverbindung zu  $Si_2 N_3 H_2$  (entwickelt) ergeben hat, so ist deren wahre Zusammensetzung:



Die Umsetzung zwischen Siliciumchloroform und Ammoniak verläuft also ziemlich, wie es der Theorie zu Folge zu erwarten war, nach der Gleichung:



Dieselbe findet ihre Parallele in der Umsetzung des Siliciumchloroforms mit Wasser zu Silicoameisensäureanhydrid,  $Si_2 H_2 O_3$ , und in beiden Fällen zieht zu hohe Temperatur während der Reaction eine Zersetzung der gebildeten Verbindung unter Entwicklung von Wasserstoff nach sich.

Das Siliciumstickstoffhydrür ist noch erheblich leichter zersetzlich, als das Silicoameisensäureanhydrid. Dies zeigen die folgenden Versuche, welche die Darstellung der reinen Verbindung zum Ziele hatten.

Es wurde versucht, das dem Rohproduct beigemengte Ammoniumchlorid durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak in Filtrirschiesröhren bei  $40^\circ$  zu entfernen, wobei peinlichst darauf geachtet wurde, Luftfeuchtigkeit bei allen Operationen möglichst fernzubalten. Hierbei ergab ein Rohproduct von der Zusammensetzung  $S_1 : N_{1.2} H_{1.6} + 3 NH_4Cl$  (1 der Tabelle auf S. 2240) nach sechsmaligen und zwanzigmaligem Auswaschen Producte von der unter 2 resp. 3 nachstehender Tabelle verzeichneten Zusammensetzung; dabei war die Röhre nach 6-maligem Auswaschen zur Entnahme von Analysensubstanz geöffnet worden, und deren Inhalt also für kurze Frist mit der Luft in erneute Berührung gekommen. Nach 30-maligem Auswaschen, welches, ohne die Röhre zwischendurch zu öffnen, durchgeführt wurde, ergab dasselbe Rohproduct die Zusammensetzung 4, der zu Folge 85 pCt. des vorhandenen Siliciums als Siliciumstickstoffhydrür erhalten geblieben waren.

<sup>1)</sup> Siehe auch Gattermann, l. c.

Tabelle 2.

|   | Si    |     | N     |      | H (entw.) |     | NH <sub>4</sub> Cl |      | Formel (berechnet)   |
|---|-------|-----|-------|------|-----------|-----|--------------------|------|--|
|   | pCt.  | At. | pCt.  | At.  | pCt.      | At. | pCt.               | At.  |  |
| 1 | 13.65 | 1   | 29.10 | 4.25 | 0.95      | 2.0 | 79.29              | 3.02 | Si <sub>1</sub> N <sub>1.2</sub> H <sub>1.6</sub> + 3 NH <sub>4</sub> Cl<br>= SiHN + 3 NH <sub>4</sub> Cl + 0.2 NH <sub>3</sub>              |
| 2 | 28.58 | 1   | 31.76 | 2.27 | 1.77      | 1.7 | 46.70              | 0.87 | Si <sub>1</sub> N <sub>1.4</sub> H <sub>1.9</sub> + 0.87 NH <sub>4</sub> Cl = 0.85 SiHN<br>+ 0.15 Si(NH) <sub>2</sub> + 0.25 NH <sub>3</sub> |
| 3 | 53.45 | 1   | 39.34 | 1.5  | 2.91      | 1.5 | —                  | —    | Si <sub>1</sub> N <sub>1.5</sub> H <sub>2</sub> = 0.75 SiNH<br>+ 0.25 Si(NH) <sub>2</sub> + 0.25 NH <sub>3</sub>                             |
| 4 | 53.62 | 1   | 39.24 | 1.5  | 3.20      | 1.7 | —                  | —    | SiN <sub>1.5</sub> H <sub>2.2</sub> = 0.85 SiNH<br>+ 0.15 Si(NH) <sub>2</sub> + 0.35 NH <sub>3</sub>   |

## Ermittelte Daten:

Zu 1. Rohproduct, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur constant:

Für Si: Angew. 0.1612 g. Gef. 0.0468 g SiO<sub>2</sub>.  
 » N: » 0.1689 » » 35.11 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-HCl.  
 » Cl: » 0.1835 » » 27.06 » <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.  
 » H: » 0.3414 » » Druckdifferenz = 223.5 mm.  
 Kolbenvolumen = 130.63 ccm.  
 t = 17°.

Zu 2. 6 Mal gewaschenes Product, über Schwefelsäure constant:

Für Si: Angew. 0.2378 g. Gef. 0.1459 g SiO<sub>2</sub>.  
 » N: » 0.2407 » » 54.60 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-HCl.  
 » Cl: » 0.4241 » » 37.00 » <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.  
 » H: » 0.2409 » » Druckdifferenz = 295.6 mm.  
 Kolbenvolumen = 130.63 ccm.  
 t = 20°.

Zu 3. 20 Mal gewaschenes Product, über Schwefelsäure constant.

Für Si: Angew. 0.1564 g. Gef. 0.1778 g SiO<sub>2</sub>.  
 » N: » 0.1550 » » 43.55 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-HCl.  
 » H: » 0.1418 » » Druckdifferenz = 286.7 mm.  
 Kolbenvolumen = 130.63 ccm.  
 t = 20°.

Zu 4. 30 Mal gewaschenes Product, über Schwefelsäure constant.

Für Si: Angew. 0.0862 g. Gef. 0.0983 g SiO<sub>2</sub>.  
 » N: » 0.0882 » » 24.65 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-HCl.  
 » H: » 0.1354 » » Druckdifferenz = 297.7 mm.  
 Kolbenvolumen = 130.63 ccm.  
 t = 14°.

Das durch das Auswaschen des Rohproductes mit flüssigem Ammoniak erhaltene, nicht völlig reine

Siliciumstickstoffhydrür,  $\text{SiNH}$ ,

stellt ein weisses, ätzend schmeckendes Pulver dar, das durch Wasser und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird und alle die reducirenden Eigenschaften des Silicoameisensäureanhydrids zeigt.

Da es neben Ammoniak kaum ein Lösungsmittel für Chlorammonium giebt, welches beim Auswaschen des Rohproducts das darin enthaltene Siliciumstickstoffhydrür unangegriffen lässt, so versuchten wir schliesslich noch, durch Sublimation den Salmiak zu entfernen.

Beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  unter vermindertem Druck (40 mm) im Wasserstoffstrom liess sich der grösste Theil des Ammoniumchlorids entfernen — jedoch nicht, ohne dass gleichzeitig ein Theil des Siliciumstickstoffhydrürs, und zwar unzersetzt, mitsublimirte, und der Rückstand in Folge theilweiser Reaction mit der Salzsäure des Salmiaks unter Ammoniakverlust und Bildung von Siliciumstickstoff eine andere Zusammensetzung annahm; die im Einzelnen ermittelten Daten geben nachstehende Analysenresultate wieder:

| Analyse des Sublimates:                          |                              |
|--|------------------------------|
| Si   | N                            |
| 4.41 pCt.  | 27.50 pCt.                   |
| Angew. 0.3981 g                                  | 0.2761 g                     |
| Gef. 0.0373 g $\text{SiO}_2$                     | 54.08 ccm $\frac{n}{11}$ HCl |
| Cl   | H (entw.)                    |
| 63.21 pCt.                                       | 0.32 pCt.                    |
| Angew. 0.3761 g                                  | 0.3629 g                     |
| Gef. 67.04 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> | Druckdifferenz = 100.4 mm    |
|  | Kolbenvolumen = 103.73 ccm   |
|  | t = 19 <sup>o</sup>          |

Atomverhältniss: 1 Si : 1.1 N : 2 H (entw.) : 11.1  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Formel:  $\text{Si}_1\text{N}_{1.1}\text{H}_{1.3} + 11.1\text{NH}_4\text{Cl} = 1\text{SiNH} + 0.1\text{NH}_3 + 11.1\text{NH}_4\text{Cl}$ .

| Analyse des Rückstandes (entw.):                 |                               |
|--|-------------------------------|
| Si   | N                             |
| 44.51 pCt.                                       | 25.36 pCt.                    |
| Angew. 0.0956 g                                  | 0.1005 g                      |
| Gef. 0.0905 g $\text{SiO}_2$                     | 18.15 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl |
| Cl   | H                             |
| 30.95 pCt.                                       | 1.55 pCt.                     |
| Angew. 0.1612 g                                  | 0.1649 g                      |
| Gef. 14.07 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> | Druckdifferenz = 222.5 mm     |
|  | Kolbenvolumen = 103.73 ccm    |
|  | t = 19 <sup>o</sup>           |

Atomverhältniss: 1 Si : 1.15 N : 1 H (entw.) : 0.5 HCl.

Formel:  $\text{Si}_2\text{N}_{2.3}\text{H}_1 + \text{HCl} = \text{SiNH} + \text{HCl} + \frac{1}{3}\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Mit trockenem Salzsäuregas lässt sich das Siliciumstickstoffhydrür wieder rückwärts zersetzen unter Bildung von Siliciumchloroform und Salmiak.

Die Reaction, welche unter bedeutender Wärmeentwicklung einsetzt, wurde schliesslich bei 300° zu Ende geführt. Unter diesen Bedingungen wurden aber neben Siliciumchloroform auch erhebliche Mengen von Siliciumtetrachlorid und freiem Wasserstoff beobachtet. Andere Siliciumchlorverbindungen entstanden dabei nicht (man hätte auf Grund der Wasserstoffentwicklung eventuell das Entstehen von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  erwarten können), sodass der Charakter des Siliciumstickstoffhydrürs als eines Derivates des gewöhnlichen, vierwerthigen Siliciums sichergestellt erscheint.

Der Versuch wurde in der Weise angestellt, dass der Chlorwasserstoff über Siliciumstickstoffhydrür geleitet wurde, welches sich in einem Rohre befand, das im Luftbade schliesslich auf 300° erhitzt wurde, nachdem die spontane Erhitzung nachgelassen hatte. Die abdestillirten Chloride wurden in einer Kältemischung von  $-80^\circ$  aufgefangen.

Das Destillat begann bei  $+29^\circ$  zu sieden und erreichte schliesslich den Siedepunkt des Siliciumtetrachlorids ( $59^\circ$ ).

Der Gehalt des Destillates an Siliciumchloroform wurde durch eine Bestimmung der Wasserstoffmenge ermittelt, die das Gemisch mit Natronlauge entwickelte.

Angew. 0.1116 g. Gef. 9.80 cem Wasserstoff,  $t = 20^\circ$ ,  $b = 716$  mm corr.

Die gefundene Wasserstoffmenge entsprach einem Gehalt von 37.14 pCt. Siliciumchloroform in dem Gemisch.

#### Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung, sowie den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Siliciumchloroforms; sie führte zu folgenden Ergebnissen:

Betreffend die Darstellung: Die Darstellung von Siliciumchloroform durch Substitution eines Chloratoms im Siliciumtetrachlorid durch Wasserstoff ist nicht geglückt. Die beste, zur Zeit bekannte Darstellungsweise ist diejenige von Combes, welcher käufliches, 25-procentiges Kupfersilicid benutzt; es wurden die günstigsten Bedingungen für eine bequeme Ausführung des Verfahrens ermittelt und mitgetheilt.

Eigenschaften. 1. physikalische: Das Siliciumchloroform siedet bei  $33^\circ$  (758 mm Bar.), schmilzt bei  $-134^\circ$  (Luftthermometer) und hat bei  $15^\circ$  die Dichte 1.3438. Das Atomvolumen des Siliciums im Siliciumchloroform berechnet sich aus letzterem Werth zu 58.33; es folgen einige Angaben über seine Löslichkeitsverhältnisse.

2. chemische: Es wurden studirt der Zerfall des Siliciumchloroforms bei hoher Temperatur und sein Verhalten beim Erhitzen mit Metallpulvern, Aluminiumchlorid, Schwefel, Phosphor, Chromtrioxyd, Schwefeltrioxyd, Arsentrioxyd, Antimontrioxyd, mit ver-

schiedenen Metall- und Metalloid-Chloriden, sowie endlich seine Reaction mit Ammoniak.

In letzterem Fall wurde die Bildung eines Siliciumstickstoffhydrürs beobachtet, dessen Darstellung, Eigenschaften und Umsetzungen mit Ammoniak und wasserfreier Salzsäure Gegenstand eingehender Untersuchung waren. Letztere war erschwert durch die Unbeständigkeit des Siliciumstickstoffhydrürs, erlaubte aber, dasselbe mit Sicherheit als Derivat des vierwerthigen Siliciums zu charakterisiren; ein Uebergang des vierwerthigen Siliciums im Siliciumchloroform und dessen Derivaten in dreiwerthiges unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von z. B. Siliciumhexachlorid liess sich nirgends beobachten.

392. J. Stieglitz und R. W. Noble: Ueber die Isoharnstoffe. [Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory der Universität of Chicago.]

(Eingegangen am 5. Juni 1905.)

Die von R. H. Mc Kee und dem Einen<sup>1)</sup> von uns untersuchte Ueberführung von Cyanamid in Methyl- bzw. Aethyl-Isoharnstoff,  $\text{NH}_2\text{C}(:\text{NH})\text{OR}$ , hat diese einfachsten Sauerstoffäther des Harnstoffs kennen gelehrt und diese Körper leicht zugänglich gemacht. Zur Darstellung der Homologen der Isoharnstoffe eignet sich die angewendete Methode jedoch nicht, weil es schwer ist, den grossen Ueberschuss des benutzten Alkohols bei den höheren Alkoholen zu entfernen. Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung sich sehr vereinfachen und die Menge des Alkohols auf wenig mehr als die berechnete vermindern lässt, wenn man die die Reaction bewirkende Chlorwasserstoffsäure möglichst in berechneter Menge anstatt im Ueberschuss verwendet. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dass man am besten verfährt, wenn man von dem Monochlorhydrat des Cyanamids selbst ausgeht: da sich dieses aber sehr schwer darstellen lässt, indem Cyanamid vorzugsweise das Dichlorhydrat bildet, so wendet man einfach ein Mol.-Gew. Cyanamid, ein Mol.-Gew. Cyanamiddihydrochlorat und einen geringen Ueberschuss des betreffenden Alkohols an. Die Reaction verläuft dann schnell und glatt wie folgt:



O-Aethyl-isoharnstoff-hydrochlorat,  $\text{H}_2\text{N}.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)::\text{NH}.\text{HCl}$ . Ein Mol.-Gew. Cyanamid und ein Mol.-Gew. Cyanamiddihydrochlorat wurden mit vier Mol.-Gew. absolutem Alkohol in einem kleinen Glas-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1494 [1899]; 33, 807, 1517 [1900].