

kalichlorid¹⁾ existieren, und daß ferner Lorenz mit Fausti²⁾ resp. Ruckstuhl³⁾ nachgewiesen hat, daß in Schmelzen aus Bleichlorid und Kaliumchlorid das Anion Blei enthält, also ein komplexes Anion aus Blei und Chlor vorhanden ist. Sobald aber erwiesen ist, daß derartige Ionen in Gemischen aus Kaliumchlorid und Bleichlorid entstehen, also daß das Bleichlorid sich mit Chlorionen zu komplexen Ionen vereinigt, als deren einfachste Typen etwa PbCl_3 oder PbCl_4 bezeichnet werden mögen, dann folgt aus dem Massenwirkungsgesetze, daß selbst bei Voraussetzung einer primären einfachen Dissoziation des Bleichlorides aus den Chlorionen und dem undissoziierten Bleichlorid dieselben komplexen Ionen entstehen werden.

Nachtrag bei der Korrektur. Da Hr. P. Walden in einer soeben erschienenen umfassenden Arbeit (Ztschr. für Elektrochemie **14**, 713 [1907]) auf einem von dem vorstehenden ganz verschiedenen Wege auch zu dem Resultat der Assoziation kommt, steht der komplexe Charakter der geschmolzenen Salze nunmehr wohl außer jedem Zweifel.

585. Otto Ruff: Über das Siliciumjodoform.

(Zum Teil gemeinschaftlich mit Emil Geisel.)

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 8. August 1908.)

Das einzige bisher bekannte Verfahren zur Darstellung von Siliciumjodoform nach Buff und Wöhler⁴⁾ einerseits und Friedel⁵⁾ andererseits, demzufolge ein Gemisch von Jodwasserstoff und Wasserstoff bei dunkelster Rotglut über Silicium geleitet wird, liefert neben viel Siliciumtetrajodid nur sehr wenig Siliciumjodoform. Die Ausbeute wird auch nicht viel besser, wenn man, wie wir es versuchten, statt Silicium Kupfer- bzw. Eisensilicid verwendet.

Ein zwar umständlicheres, aber doch etwas ergiebigeres Verfahren fand ich zunächst in Gemeinschaft mit Emil Geisel in der Umsetzung des von uns erst dargestellten Siliciumstickstoffhydrürs SiNH mit Jodwasserstoff.

¹⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **51**, 71 [1906].

²⁾ Ztschr. für Elektrochemie **10**, 630 [1904].

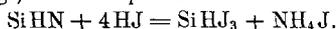
³⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **52**, 41 [1907].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **104**, 99 [1857]. ⁵⁾ Compt. rend. **67**, 98 [1868].

Zur Darstellung dieses Hydrürs geht man von Siliciumchloroform¹⁾ und technisch reinem Ammoniak aus.

Das gut gekühlte Siliciumchloroform (ca. -15°) wird durch einen Wasserstoffstrom in Dampfform dem gleichfalls mit Wasserstoff verdünnten Ammoniak in einer dreihalsigen Wulffschen Flasche entgegengeführt. Beide Gasströme treten, ehe sie in die in einer Kältemischung von ca. -10° völlig untergetauchte Flasche gelangen, zur Kühlung in gerade, ca. 40 cm lange, oben offene und seitwärts zur Gaszuleitung mit Ansatz versehene Rohre, die im Kältebad gleichfalls noch untergetaucht sind. Die obere Öffnung der Rohre wird mit Gummistopfen verschlossen und dient zur Einführung eines Glasstabes oder Drahtes, wenn Verstopfung eintreten sollte. Die nicht zur Reaktion gekommenen Gase treten durch den dritten, gleichfalls mit langem Rohr versehenen Hals der Flasche ins Freie. Das voluminöse, rein weiße Reaktionsprodukt wird in Filtrierschießröhren eingefüllt und in üblicher Weise²⁾ bei Zimmertemperatur mit flüssigem Ammoniak ausgelaugt. Dabei geht langsam das Ammoniumchlorid in Lösung, und es hinterbleibt ein weißes Pulver, das den Analysen zufolge ca. 70—90% Siliciumstickstoffhydrür SiNH enthält. Der Rest besteht aus Siliciumamid.

Zur Darstellung von Siliciumjodoform wird das Siliciumstickstoffhydrür in gut gekühltem Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt und durch Einleiten von wasserfreiem Jodwasserstoff in Siliciumjodoform und Ammoniumjodid zerlegt, etwa entsprechend der Gleichung:



Das Ammoniumjodid kann durch Abfiltrieren entfernt werden; das Siliciumjodoform bleibt beim Eindampfen der Schwefelkohlenstofflösung neben etwas Siliciumtetrajodid zurück und wird durch Destillation im Vakuum völlig rein erhalten (s. u.).

Ausbeute: Aus 50 g Siliciumchloroform ca. 12 g Siliciumstickstoffhydrür und 16 g Siliciumjodoform:

0.2425 g Sbst.: 0.0360 g SiO_2 . — 0.1753 g Sbst.: 0.3001 g AgJ . — 0.3897 g Sbst.: 24 ccm H_2 (21° , 760.5 mm), aufgefangen über Wasser.

SiHJ_3 . Ber. Si 6.92, J 92.83, H 0.24.

Gef. » 6.98, » 92.50, » 0.25 (s. u.).

Der Wasserstoff wurde in der Weise bestimmt, daß ein mit Siliciumjodoform gefülltes Kügelchen in einem durch Auspumpen luftleer gemachten Kõlbenchen vermittels eines durch einen Stopfen gehenden Glasstabes unter Natronlauge zerdrückt wurde. Der entwickelte Wasserstoff wurde dann durch erneutes Kochen in ein Eudiometer übergetrieben und dort gemessen. Nur die Hälfte der so entwickelten

¹⁾ Die Darstellung des Siliciumchloroforms ist nach dem Verfahren von Combes (Compt. rend. **122**, 531 [1896]) in beliebigen Quantitäten und ohne Schwierigkeit möglich.

²⁾ J. Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, **1905**, 36.

Wasserstoffmenge ist, der Gleichung $\text{SiHJ}_3 + 7 \text{NaOH} = \text{Si(O Na)}_4 + 3 \text{NaJ} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ entsprechend, der Berechnung des Prozentgehaltes zu Grunde gelegt worden.

Wir versuchten eine Vereinfachung der Darstellung, indem wir das erste Reaktionsprodukt von Siliciumchloroform mit Ammoniak, in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, mit Jodwasserstoff direkt umsetzten. Hierbei machten wir aber die Beobachtung, daß sich das Siliciumchloroform quantitativ wieder zurückbildet, indem gleichzeitig Ammoniumjodid entsteht. Die Beobachtung ist insofern von allgemeinerem Interesse, als diese Bildung von Siliciumchloroform in letzter Linie auf einen Umsatz von Siliciumjodoform mit Salzsäure zurückzuführen ist; Besson hat gezeigt, daß bei höherer Temperatur aus Jodwasserstoff und Siliciumtetrachlorid Siliciumchlorjodide entstehen, also in ähnlichem Fall der Chlorwasserstoff durch Jodwasserstoff ersetzt wird¹⁾.

Schließlich führte mich der Ersatz des Ammoniaks durch Anilin nach dem Vorgang von Reynolds²⁾ zum Ziel. Reynolds hat gezeigt, daß sich Siliciumtetrachlorid mit Anilin in Benzollösung zu Silicotetraphenylamid und Anilinchlorhydrat umsetzen läßt. In gleicher Weise läßt sich nun auch Siliciumchloroform in ein Silicohydrotrianilid, $\text{SiH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$, überführen, und dieses gibt dann bei der Spaltung mit wasserfreier Jodwasserstoffsäure in ausgezeichnete Ausbeute Siliciumjodoform.

Die Empfindlichkeit des Silicohydrotrianilids und Siliciumjodoforms gegen Feuchtigkeit und, soweit letzteres in Frage kommt, auch gegen Luft, bedingt eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln, deren genaue Einhaltung um so notwendiger ist, als für verhältnismäßig wenig Siliciumverbindung große Benzolmengen umgesetzt werden müssen.

Man verfährt nach meiner Erfahrung am besten wie folgt:

In eine Saugflasche A von ca. 1 l Inhalt, welche durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen mit aufgesetztem Tropftrichter von ca. 250 ccm Inhalt verschlossen ist und am Saugstutzen gegen Luftfeuchtigkeit durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr geschützt ist, gibt man 125 g frisch destilliertes, wasserfreies Anilin und 300 ccm über Natrium getrocknetes Benzol, in den Tropftrichter 25 g Siliciumchloroform und 150 ccm wasserfreies Benzol. Die Siliciumchloroformlösung läßt man unter kräftigem Schütteln langsam in die Anilinföschung einlaufen, derart, daß sie sich allmählich auf 50–60° erwärmt (ca. 1 Stunde). Um das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat von der an Silicohydrotrianilid bei Zimmertemperatur übersättigten Lösung noch warm abzufiltrieren, entfernt man den Tropftrichter und setzt statt dessen ein gläsernes Filtrierrohr ein. Das Filtrierrohr besteht aus einem unten birnenförmig erweiterten Glasrohr, das am Boden mit möglichst vielen Löchern versehen

¹⁾ Besson, Compt. rend. **112**, 611, 1314 [1891].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **55**, 474 [1889].

ist und mit langfaserigem Asbest gestopft wird; es wird kurz vor dem Gebrauch unter Durchleiten von Kohlensäure ausgeglüht. Mit dem Filtrierrohr verbindet man durch einen Gummischlauch, so daß Glas auf Glas stößt, ein doppelt gebogenes Knierohr, das zu einer zweiten, durch ein Stativ festgehaltenen Liter-Saugflasche *B* führt. Das Phosphorpentoxyd-Rohr der ersten Saugflasche *A* wird an die zweite *B* gebracht und der Saugstutzen der ersten Flasche mit einer Flasche flüssiger Kohlensäure derart verbunden, daß die Kohlensäure erst ein Reduzierventil, dann eine Schwefelsäure-Waschflasche, dann ein Phosphorpentoxyd-Rohr passiert, ehe sie in die Saugflasche gelangt. Nachdem alle Verbindungen gut fest gemacht worden sind und die Flasche *A* der Sicherheit halber mit einem Tuch umwunden wurde, läßt man, um zu filtrieren, die Kohlensäure mit ca. $\frac{1}{2}$ Atm. Druck in die Saugflasche *A* eintreten¹⁾. Die Flüssigkeit steigt in dem Filter hoch und ist schon im Verlauf von ca. $\frac{1}{2}$ Stunde zum größten Teil in die Flasche *B* übergeführt. Damit das Filter während des Filtrierens stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt, wird die Saugflasche *A* von Zeit zu Zeit etwas aufgestoßen. Wenn statt Flüssigkeit nur noch Gas im Filter in die Höhe steigt, wird die Kohlensäure-Zuleitung hinter der Schwefelsäure-Waschflasche unterbrochen, dann wird die Saugflasche *A* geöffnet, mit neuen 150 ccm Benzol versetzt, rasch wieder verschlossen und nach kräftigem Durchschütteln erneut unter Druck gesetzt, bis die Lösung wieder möglichst vollständig abfiltriert ist. Diese Operation wird mit je 125 ccm Benzol noch zweimal wiederholt. Die das Silicohydrotrianilid schließlich in ca. 600 ccm Benzol gelöst enthaltende Saugflasche *B* wird nun von dem Filter losgelöst und an eine Apparatur zur Entwicklung von wasserfreiem Jodwasserstoff derart angeschlossen, daß sie während des Einleitens von Jodwasserstoff kräftig geschüttelt werden kann.

Die Entwicklung des Jodwasserstoffs selbst bewerkstelligt man wohl am besten wie folgt:

In einen nicht zu schwachwandigen Fraktionskolben mit aufwärts gebogenem Ansatzrohr von 250 ccm Inhalt, der einerseits einen Tropftrichter von ca. 100 ccm Inhalt trägt, andererseits sich an ein Phosphorpentoxyd-Rohr²⁾ von etwa $1\frac{1}{2}$ m Länge anschließt, werden 100 g Phosphorpentoxyd eingefüllt, in den Tropftrichter 100 g wäßriger Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96). Das Trockenrohr wird am besten aus 2 Stücken zusammengesetzt, deren erstes, ca. 1 m lang, auf der einen Seite durch einen Schlauch mit dem Hals des Kochkolbens, auf der anderen Seite durch einen etwa 15 cm langen, in einem Stativ festgespannten Druckschlauch mit dem zweiten Rohr verbunden ist, während das zweite, am Ende stark im Glase ausgezogen und knieförmig gebogen, durch einen Gummistopfen bis etwa in die Mitte der Saugflasche *B* eintritt.

1) Man tut gut, bei all diesen Operationen die Augen durch eine Brille zu schützen; denn es ereignete sich einmal, daß eine solche Flasche bei 1 Atm. Druck auseinander gesprengt wurde.

2) Die Phosphorpentoxyd-Rohre werden am besten mit einer Mischung der gleichen Volumina feinfaserigen Asbests und Phosphorpentoxyds beschickt.

Der Stutzen der Saugflasche B ist durch einen ca. 20 cm langen trocknen Schlauch mit einem Phosphorperoxyd-Rohr verbunden, das deren Inhalt gegen Luftfeuchtigkeit schützt. Unter kräftigem Umschütteln der Saugflasche, wobei man den Schlauch am Stutzen mit dem Finger zudrückt und nur zeitweilig kurz öffnet, läßt man nun langsam den Jodwasserstoff zutreten, den man durch vorsichtiges Eintropfen der wäßrigen Säure in das Phosphorperoxyd entwickelt; ist die ganze Menge Jodwasserstoffsäure zum Phosphorperoxyd zugelaufen (ca. $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.), wird der Kolbeninhalt, um den letzten Rest Jodwasserstoffsäure herauszutreiben, zum Sieden erhitzt; alsdann läßt man abkühlen, beschickt Kolben und Tropftrichter erneut mit derselben Menge Phosphorperoxyd und wäßriger Jodwasserstoffsäure, und verfährt wieder in gleicher Weise. Dasselbe geschieht noch ein drittes Mal.

Der Inhalt der Flasche wird zum Schluß dickbreiig und muß sehr kräftig geschüttelt werden, damit die Umsetzung vollständig wird. Das Ende der Reaktion in der Flasche erkennt man daran, daß die Schlauchverbindung mit dem Phosphorperoxyd-Rohr, das die Luftfeuchtigkeit fern zu halten hat, straff gespannt wird, und daß am Ende des Phosphorperoxyd-Rohres bei gelegentlichem Öffnen des Schlauches fast reine Jodwasserstoffsäure austritt.

Ist dieses erreicht, dann wird möglichst rasch wieder eines der oben beschriebenen Filter eingesetzt, dessen Ende mit einer zweiten, ebenso großen Saugflasche verbunden, aus der man zuvor durch einen Kohlensäurestrom die Luft verdrängt hat, und nun mit Hilfe von Kohlensäure, wie schon oben beschrieben, die rot-violett gefärbte Flüssigkeit übergedrückt. Auch hier muß von Zeit zu Zeit die Flasche aufgestoßen werden, damit die Flüssigkeit möglichst vollständig abfiltriert wird (ca. 3—4 Stdn.). Der im Kolben bleibende Rückstand wird einmal mit 150, zweimal mit je 125 ccm Benzol nachgewaschen, wie dieses schon oben beschrieben wurde.

Das Filtrat wird nun in einen zuvor mit Kohlensäure gefüllten Kochkolben von ca. $\frac{3}{4}$ l rasch eingegossen; er muß mit einem besonders gut wirkenden Siedeaufsatz¹⁾ und daran sich anschließenden Kühlrohr versehen und mit einer in Eis gekühlten Vorlage von etwa 1 l Inhalt verbunden sein. An letztere schließen sich ein T-Stück, das zu einem Kohlensäure-Apparat mit Trockeneinrichtung führt, ein Hahn, ein Phosphorperoxyd-Rohr und dahinter Wasserstrahlpumpe an. Das Benzol wird nun bei ca. 50 mm Druck abdestilliert (40—50°); es darf nur schwach rosa gefärbt sein, andernfalls destilliere zuviel Siliciumjodoform mit über.

Der Siliciumjodoform-Rückstand, welcher von Jod tiefrot gefärbt ist, wird zur Entfernung des Jods erst mit etwas Quecksilber geschüttelt, dann in ein kleineres, mit Kohlensäure gefülltes Destillierkölbchen abgegossen (das Jodquecksilber kann noch mit einigen Kubikzentimetern reinem trockenem Schwefelkohlenstoff nachgespült werden) und im Vakuum destilliert; dem erst abgehenden Schwefelkohlenstoff folgt bei ca. 110° und 20 mm Druck (s. u.) das Siliciumjodoform und schließlich ein seiner Menge nach unbedeutender Nachlauf von anderen Siliciumjodverbindungen. Wird das Jod vor der Destillation

¹⁾ Am besten verwendet man eine Markwaldsche Kolonne.

des Siliciumjodoforms durch Quecksilber nicht entfernt, so reagiert es bei etwa 140—150° mit diesem unter Bildung von Siliciumtetrajodid.

Ausbeute: 45—50 g Siliciumjodoform, entsprechend 60—65% der Theorie.

0.5773 g Sbst.: 0.9886 g AgJ, 31.4 ccm H₂, 760 mm B, über Wasser von 24°. — 0.3540 g Sbst.: 0.0522 g SiO₂.

SiHJ₃. Ber. J 92.83, H 0.24, Si 6.92.

Gef. » 92.54, » 0.22, » 6.93.

Das Siliciumjodoform ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 8° erstarrt und sich beim Erhitzen auf über etwa 150° allmählich unter Entwicklung von Wasserstoff und eines flüchtigen, wahrscheinlich noch jodhaltigen Siliciumwasserstoffs zersetzt. Die Siedetemperatur der Dämpfe ist eine etwas andere als die der Flüssigkeit: ca. 205° gegenüber ca. 220° bei 760 mm Druck. Bei längerem Sieden steigt die Temperatur von Dampf und Flüssigkeit allmählich bis gegen ca. 300°. Der Rückstand besteht dann nach dem Erkalten seiner Hauptsache nach aus festem Siliciumtetrajodid; er scheidet bei ca. 100° geringe Mengen einer Flüssigkeit aus, beginnt aber erst bei ca. 235° richtig zu sintern und ist erst bei ca. 255° vollständig geschmolzen; durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum läßt sich aus ihm das in regulären Oktaedern oder in Würfeln krystallisierende Siliciumtetrajodid absublimentieren.

Unter vermindertem Druck läßt sich das Siliciumjodoform unzersetzt destillieren und zwar unter 14 bzw. 22, 67, 122 mm Druck bei nahe 106° bzw. 111°, 132°, 155°. Gegen Feuchtigkeit ist es sehr empfindlich und bildet Silicoameisensäure. Mit Sauerstoff setzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Ausscheidung von Jod um, dabei zunächst wohl ein in Siliciumjodoform lösliches Oxyjodid bildend. An der Luft brennt es, wenn es zuvor angezündet wurde. Sein Dampf gibt erst bei höherer Temperatur ein mit Luft explodierbares Gemisch, da die Dampftension der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur zu klein ist. Das Siliciumjodoform verbrennt dann zu Kieselsäure, Jod und Wasser. Mit Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältnis mischbar.

Seine Dichte ermittelte ich zu 3.286 bei 23°.

Das Siliciumhydrotrianilid, SiH(NH.C₆H₅)₃, erhält man durch Eindunsten seiner Lösung in Benzol leicht in beliebigen Mengen. Es läßt sich aus warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren und bildet dann feine Nadeln, die sich bei 114° zersetzen, bei 140° noch nicht vollständig geschmolzen sind und bei der Zersetzung Anilin abgeben. Gegen Feuchtigkeit ist es ziemlich empfindlich, indem es dadurch anscheinend in Silicoameisensäure und Anilin gespalten wird. Ebenso wie durch Jodwasserstoffsäure wird es auch durch Brom- und Chlorwasserstoffsäure zerlegt unter Bildung der entsprechenden Silicohydrohalogenverbindungen. Eine ebensolche Darstellung wie die oben

für Siliciumjodoform beschriebene, läßt sich aber für Siliciumbromofrom trotzdem nicht durchführen, da die Siedepunkte des Benzols und Siliciumbromofoms zu nahe bei einander liegen. Eine solche Darstellung würde also erst die vollständige Entfernung des Benzols d. h. die Isolierung des Silicohydrotrianilids voraussetzen, das dann in Schwefelkohlenstofflösung gespalten werden könnte.

Analyse der im Vakuum bei 50° getrockneten Substanz:

0.1729 g Subst.: 0.4323 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.2171 g Subst.: 24.90 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1113 g Subst.: 0.0225 g SiO₂.

SiH(NH.C₆H₅)₃. Ber. C 70.66, H 6.27, N 13.77, Si 9.93.

Gef. » 68.19, » 6.41, » 13.39, » 9.54.

Zusammenfassung.

Das bisher nur sehr schwer zugängliche Siliciumjodoform läßt sich aus Siliciumchloroform erhalten, indem man dieses entweder durch Umsetzen und Auslaugen mit flüssigem Ammoniak in Siliciumstickstoffhydrür, SiNH, verwandelt oder durch Umsetzen mit Anilin in Siliciumhydrotrianilid, SiH(NH.C₆H₅)₃, überführt, und diese Verbindungen dann mit wasserfreiem Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff- bzw. Benzollösung spaltet.

Das zweite Verfahren ergibt die besseren Ausbeuten und führt bequemer zum Ziel als das erste.

Diese Spaltung der genannten Stickstoffverbindungen läßt sich ebenso wie mit Jodwasserstoff auch mit Chlor- und Bromwasserstoff durchführen und es dürfte ein derartig indirektes Verfahren zur Darstellung empfindlicherer Metallhalogenide und ähnlicher Verbindungen über die Stickstoffverbindungen auch weiterer Anwendung fähig sein.

586. Fritz Ullmann und Reiner Dahmen:

Über Diphenylamin-Derivate.

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule z. Berlin.]
(Eingegangen am 29. Oktober 1908; vorgetr. i. d. Sitzung vom 26. Oktober von Herrn F. Ullmann).

Vor einer Reihe von Jahren versuchte der eine von uns, nach den Angaben von Paul Fischer¹⁾ die freie 4-Nitrodiphenylamin-2-sulfosäure herzustellen, um daraus durch Abspaltung von Wasser das Nitrodiphenylaminsulfon zu gewinnen. Beim Eindampfen der aus dem nitrodiphenylaminsulfonsauren Barium hergestellten wäßrigen

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3798 [1891].