

227. Alfred Stock und Carl Somieski:
Siliciumwasserstoffe. II¹⁾: Die Bromierung des Monosilans
SiH₄. Über SiH₃Br und SiH₂Br₂.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Oktober von Hrn. A. Stock.]

Die teilhalogenierten Hydride der Nichtmetalle haben, außer beim Kohlenstoff, bisher wenig Beachtung gefunden. An ihrem Werte für die Synthese ist nicht zu zweifeln, wenn man sich die vielseitige Anwendbarkeit derartiger Kohlenstoffverbindungen, z. B. der Halogenalkyle, vergegenwärtigt.

Beim Silicium kennt man nur die Tribalogen-Abkömmlinge des Monosilans, SiHCl₃ usw., etwas genauer. SiH₂Cl und SiH₂Cl₂, wahrscheinlich schon von Buff und Wöhler²⁾ bei der Erstdarstellung des SiHCl₃ aus Silicium und Chlorwasserstoff als Nebenprodukte beobachtet, wurden von Besson und Fournier in einer kurzen Comptes-rendus-Mitteilung³⁾ ohne Angabe von Analysen und von anderen Konstanten als den ungefähren Siedepunkten (−10°, +12°), flüchtig beschrieben. Noch dürftiger sind die Angaben derselben Forscher⁴⁾ über die Bromide SiH₃Br und SiH₂Br₂, die bei der Aufarbeitung von 4 kg eines aus amorphem Silicium und Bromwasserstoff gewonnenen Bromidgemischs in einer Ausbeute von wenigen Kubikzentimetern abfielen. Nach Besson und Fournier siedet SiH₃Br zwischen 30° und 40°, SiH₂Br₂ bei etwa 75°. Die Reinheit der Stoffe kann nicht groß gewesen sein, denn reines SiH₃Br siedet nach unseren Feststellungen bei +2°. Mahn⁵⁾ untersuchte die Einwirkung von Brom auf »Siliciumwasserstoffgas« (aus Siliciummagnesium und Salzsäure dargestellt; ein Gemisch vieler Siliciumhydride) und isolierte neben SiBr₄ ein bei 89° schmelzendes und bei etwa 230° siedendes Bromid, in dem er nach seinen Analysen Si₂Br₅ oder Si₂HBr₅ sah, welches aber wahrscheinlich Si₂Br₆ [Schmp. 95°; Sdp. etwa 240° (Friedel und Ladenburg), 265° (Besson und Fournier)] gewesen ist.

Wir berichten heute über die Einwirkung von Brom auf Monosilan, SiH₄, und über die Eigenschaften der dabei neben SiHBr₃ und SiBr₄ entstehenden Bromide SiH₃Br und SiH₂Br₂. Unser Ziel war, die Bromierung des SiH₄ so zu leiten, daß sich die niedrigbro-

¹⁾ I. B. 49, 111 [1916]. ²⁾ A. 104, 94 [1857].

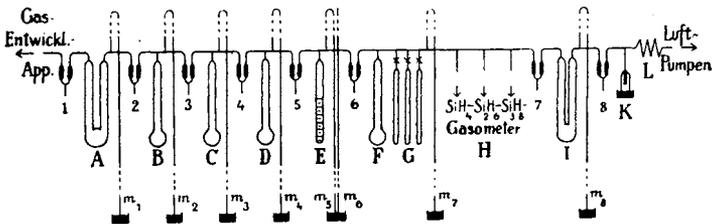
³⁾ C. r. 148, 555 [1909]. ⁴⁾ C. r. 151, 1055 [1910].

⁵⁾ Jenaische Ztschr. f. Med. u. Naturwissensch. 5, 158 [1870].

miierten Hydride, SiH_3Br und SiH_2Br_2 als Hauptprodukte bildeten. Wir arbeiteten ausschlieglich nach dem alle Fehlerquellen, wie Luft, Fett usw., miiglichst vermeidenden Vakuumverfahren und mit der Apparatur, welche neulich ¹⁾ beschrieben wurden und die allein die Durchfiihrung der heiklen Untersuchung ermiiglichten.

Ausgangsmaterial.

Reines SiH_4 stellten wir im wesentlichen nach der friiher gegebenen Vorschrift ²⁾ dar, indem wir Magnesiumsilicid (in Mengen von je 80—90 g) mit Salzsiiure zersetzten und das bei mehreren Darstellungen gesammelte Siliciumhydrid-Gemenge durch fraktionierte Destillation in reines SiH_4 , reines Si_2H_6 und ein Gemisch von Si_3H_8 mit den hiiheren Hydriden zerlegten. Die drei Priiparate wurden in der kiizlich beschriebenen Weise ³⁾ aufbewahrt. Durch Fig. 1 wird



Figur 1.

die fiiur die Fraktionierung verwendete Apparatur in ihren Hauptteilen ⁴⁾ veranschaulicht. Sie setzte sich zusammen aus den Schwimmerventilen 1—8, den Manometer- und Sicherheitsrohren m_1 bis m_5 , m_7 und m_8 , dem Vergleichsbarometer m_6 , dem geriiumigen, mit dem Gasentwicklungsapparat verbundenen, zur ersten Kondensation der Siliciumwasserstoffe in fliiussiger Luft dienenden U-Rohr A, den KondensationsgefiiuBen B, C, D, F (Inhalt der Kugeln je 25 ccm), dem fiiur die Messung der Tensionen und der Fliiussigkeitsvolumina bestimmten MeBrohr E (10 ccm, in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt), den zum Beseitigen der nicht einheitlichen SiH_4 — Si_2H_6 - und Si_2H_6 — Si_3H_8 -Zwischenfraktionen benutzten, abzuschmelzenden Riihren G, den bei H durch Verblasen angeschlossenen drei Behiialtern fiiur die Erzeugnisse der Fraktio-

¹⁾ B. 50, 989 [1917]. An der dort (S. 991) abgebildeten Apparatur wurden einzelne Teile nach Bedarf durch andere ersetzt.

²⁾ B. 49, 144 [1916].

³⁾ B. 50, 1006 [1917].

⁴⁾ Wegen aller Einzelheiten vergl. B. 50, 989 [1917].

nierung (SiH_4 ; Si_2H_6 ; Gemisch von Si_3H_8 , Si_4H_{10} usw.), dem in flüssiger Luft zu kühlenden, die Quecksilberluftpumpen vor den Dämpfen der flüssigen Siliciumhydride schützenden U-Rohr J, dem porösen Quecksilberventil K und der zu den Luftpumpen führenden Glasfeder L. Bei der Fraktionierung des Hydridgemischs hielten wir die Badtemperaturen zum Abdestillieren des SiH_4 auf -130° , der SiH_4 - Si_2H_6 -Zwischenfraktion auf -110° , des Si_2H_6 auf -95° und der Si_2H_6 - Si_3H_8 -Zwischenfraktion auf -70° . Die Reinheit des isolierten SiH_4 (und des für spätere Versuche aufbewahrten Si_2H_6) wurde in der üblichen Weise durch Tensionsmessungen geprüft. Wir stellten für diese Untersuchungen 61¹⁾ reines SiH_4 dar.

Die Bromierung des SiH_4 .

Chlor und Brom wirken bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck explosionsartig heftig auf SiH_4 ein. Weil wir nur einen Teil des Wasserstoffs durch Halogen ersetzen wollten, mußte die Reaktion unter Anwendung eines erheblichen SiH_4 -Überschusses vorgenommen und durch Kühlung gemildert werden. Da sich mit Brom leichter arbeiten ließ als mit Chlor, machten wir die Bromide und nicht die Chloride zum Gegenstand der Untersuchung.

Auch wenn man von wenig Brom und viel SiH_4 ausgeht, bedarf es besonderer Vorsichtsmaßregeln, damit nicht trotzdem dort, wo die beiden Stoffe zunächst zusammentreffen und sich die Hauptreaktion vollzieht, überschüssiges Brom vorhanden ist und eine zu weit gehende Bromierung des Hydrids verursacht. Weil diese Schwierigkeit in allen ähnlichen Fällen auftritt, haben wir uns viel Mühe gegeben, günstige experimentelle Bedingungen für ihre Überwindung zu finden. Bemerkte sei, daß die Einwirkung des Broms auf überschüssiges SiH_4 in einer einfachen Substitution ohne nachweisbare Nebenreaktionen bestand, und daß immer alle vier Bromide des SiH_4 , nämlich SiH_3Br , SiH_2Br_2 , SiHBr_3 und SiBr_4 auftraten, nur in ihrer Menge mit den Versuchsbedingungen wechselnd.

Bei einem unserer ersten Versuche kondensierten wir in einem 30 cm langen, zylindrischen, durch flüssige Luft gekühlten Gefäß von etwa 300 ccm Inhalt 0.5664 g Brom (entsprechend 79.3 ccm » Br_2 -Gas« von 0° , 760 mm) und darüber 120.7 ccm SiH_4 , d. h. das Anderthalbfache der für die Bildung von SiH_3Br erforderlichen Menge. Bei langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur verschwand das Brom bald. Durch Fraktionieren der Reaktionsprodukte wurden neben den

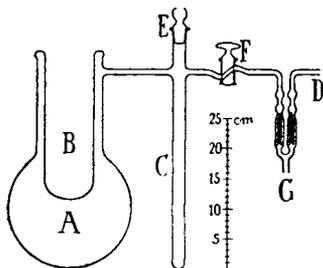
¹⁾ Alle Gasvolumina sind, wenn nichts anderes bemerkt wird, auf 0° , 760 mm (und Trockenheit) reduziert.

Monosilan-Bromiden 80.0 ccm unverändertes SiH_4 und 78.3 ccm HBr (fast genau das Volum des angewandten »Bromgases«: Beweis für den Substitutionscharakter der Reaktion) gefunden. Es hatten also 40.7 ccm SiH_4 mit 79.3 ccm »Bromgas« reagiert. Die mittlere Zusammensetzung des Monosilanbromid-Gemischs entsprach demnach der Formel SiH_2Br_2 , d. h. es war trotz des sehr großen Überschusses an SiH_4 neben SiH_3Br und SiH_2Br_2 auch verhältnismäßig viel SiHBr_3 und SiBr_4 entstanden.

Die Ausbeute an den niedrigeren Bromierungsprodukten konnten wir dadurch verbessern, daß wir das Gefäß, in welchem sich die Reaktion abspielte, wesentlich vergrößerten und durch verschiedene Temperierung einzelner Gefäßteile eine lebhaftere Bewegung des Gasinhalts hervorriefen, so daß immer neues SiH_4 mit möglichst kalt gehaltenem Brom in Berührung kam. Es sei sogleich der Verlauf einer Bromierung in derjenigen Form beschrieben, die wir nach Aus-

probieren anderer Versuchsbedingungen schließlich für die Darstellung unseres Ausgangsmaterials verwendeten.

Fig. 2 zeigt das etwa 4 l fassende Reaktionsgefäß A mit seinen Zubehörteilen, die bei D mit der großen Apparatur für die fraktionierte Destillation¹⁾ verschmolzen waren. A trug im Halse das eingestülpte zylindrische Gefäß B; sein Oberteil glich den zum Aufheben von flüssiger Luft dienenden



Figur 2.

Vakuumzylindern. Während das untere Ende von C, in dem sich einige Quarzsplitter befanden, mit flüssiger Luft gekühlt und trockne, von D her eintretende, bei E entweichende Luft durch die Apparatur geleitet wurde, ließen wir ein dünnwandiges zugeschmolzenes Kügelchen mit 2.6148 g reinem Brom (entsprechend 366.5 ccm » Br_2 -Gas«) durch E in C hineinfallen. Das Kügelchen zerbrach: das Brom nahm die Temperatur der flüssigen Luft an. Weitere Operationen: Verschließen von E mittels des durch chloriertes Fett²⁾ gedichteten Stopfens. Vollständiges Evakuieren von A usw. von D aus; hierbei ging kein Brom verloren, weil dieses bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht flüchtig ist. Schließen des schief gebohrten Hahns F; Eintragen von soviel einer -80° kalten Mischung von festem Kohlendioxyd und Aceton in B, daß es etwa zu $\frac{1}{3}$ gefüllt war; Erwärmen des Broms in C auf Zimmertemperatur. Das Brom setzte sich nun als dünner,

¹⁾ B. 50, 991 [1917], Fig. 1, I, bei A.

²⁾ Vergl. Stock, Kuß und Prieß, B. 47, 3124 [1914].

krystallinischer Beschlag auf dem in A hineinragenden Teil von B an. Inzwischen war SiH_4 aus dem Behälter¹⁾ durch das poröse Kontaktventil in die Vakuumapparatur übergeführt und durch Kühlen in flüssiger Luft und Abpumpen des hierbei nicht kondensierten Gases von Spuren Wasserstoff befreit worden, die sich beim langen Stehen des Hydrids im Gasometer gebildet hatten. Die Volummessung des zur Verwendung kommenden SiH_4 im Meßkolben der großen Apparatur²⁾ ergab 1262 ccm (21° , 323 mm) = 498.2 ccm (0° , 760 mm). Auch diesmal befand sich also SiH_4 in großem Überschuß; denn nach der angewandten Brommenge (366.5 ccm Br_2 -Gas) waren der Gleichung $\text{SiH}_4 + \text{Br}_2 = \text{SiH}_3\text{Br} + \text{HBr}$ entsprechend theoretisch zur Bildung von SiH_3Br nur 366.5 ccm SiH_4 erforderlich. Kühlen von C in flüssiger Luft. Hierbei sublimierten nur Spuren von Brom von B nach C, weil der Dampfdruck des Broms bei -80° verschwindend klein ist. Kondensation der abgemessenen 498.2 ccm SiH_4 in C. Schließen von Hahn F. Einstellen des Kolbens A in Eiswasser. Erwärmen von C auf Zimmertemperatur. Das SiH_4 verdampfte und erfüllte Kolben A, ohne zunächst mit dem -80° kalten Brom an der Außenseite von B merklich zu reagieren. Erst nach schwachem Erwärmen von B, gegen -78° , war Einwirkung des Broms auf das SiH_4 zu beobachten. Die Reaktionsprodukte, SiH_3Br usw., begannen, sich auf dem kalten Brom niederzuschlagen und es zu verflüssigen. Durch überschüssiges Brom rotgefärbte Tropfen fielen von B auf den Boden von A hinunter. Hier verdampften sie dann wieder; die Dämpfe reagierten weiter mit SiH_4 , kondensierten sich von neuem an B usw. B wirkte als Rückflußkühler und verursachte eine dauernde Bewegung der Gase und Dämpfe im Kolben. Nach 2 Stunden — die Temperatur von B hatte sich inzwischen auf -70° erhöht — war alles feste Brom an B verschwunden. Nach einer weiteren halben Stunde hatte sich die an B und unten in A kondensierte Flüssigkeit ganz entfärbt; es war also kein freies Brom mehr vorhanden. Als nun C in flüssiger Luft gekühlt wurde, schlug sich alles, die Monosilanbromide, HBr und das überschüssige SiH_4 , bis auf einen kleinen Gasrest in C nieder. Öffnen des Hahns F und des Schwimmerventils G; Überdestillieren des Kondensats aus C in ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr³⁾ der großen Apparatur. Die erwähnte kleine nicht kondensierbare Gasmenge, etwa 1 ccm Wasserstoff, dessen in

¹⁾ B. 50, 1006 [1917], Fig. 2; an die große Apparatur bei B (ebenda 991, Fig. 1, I) angeschmolzen.

²⁾ B. 50, 991 [1917], Fig. 1, I, E.

³⁾ B. 50, 991 [1917], Fig. 1, I, F.

derartigen Fällen niemals ganz zu vermeidende Entstehung auf die an der großen Gasfläche von A trotz sorgfältigen Trocknens haftenden Spuren Feuchtigkeit zurückzuführen ist, wurde abgepumpt.

Die Fraktionierung und Untersuchung der Reaktionsprodukte erfolgte nun nach dem Verfahren, welches neulich¹⁾ ausführlich beschrieben wurde

Wie Vorversuche ergeben hatten, setzte sich das Substanzgemisch aus SiH_4 (Sdp. -112°), HBr (Sdp. -68°), SiH_3Br (0°-Tension: 71 cm), SiH_2Br_2 (0°-Tension: 52 mm), SiHBr_3 (0°-Tension: 7 mm) und SiBr_4 (0°-Tension: 2 mm) zusammen.

Bei einer Badtemperatur von -120° bis -113° destillierten wir in 70 Minuten die flüchtigsten Anteile ab. Sie bestanden aus SiH_4 , HBr und wenig (1 Vol.-Proz.) SiH_3Br . Wir analysierten das über Quecksilber aufgefangene Gas (Gesamtolum: 672.6 ccm), indem wir es 1. mit Wasser zusammenbrachten, wobei HBr sofort absorbiert wurde, während SiH_4 , welches durch Wasser nur langsam zerstört wird, zunächst unverändert zurückblieb, und es 2. mit 30-prozentiger Natronlauge behandelten, wobei HBr absorbiert und SiH_4 ($\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$) unter Entwicklung des vierfachen Volums Wasserstoff zersetzt wurde. Die kleine vorhandene Menge SiH_3Br reagierte mit Wasser ($2\text{SiH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{HBr}$) unter Bildung des halben Volums $\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$ -Gas, mit Natronlauge ($\text{SiH}_3\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{HBr} + 3\text{H}_2$) unter Entstehung des dreifachen Volums Wasserstoff.

Analysenergebnisse: Verfahren 1: I. 33.2 ccm, II. 26.0 ccm Gas verringerten ihr Volum nach Zugeben von Wasser auf I. 13.1 ccm, II. 11.8 ccm, was (unter Vernachlässigung des kleinen SiH_3Br -Gehalts) I. 44.9 %²⁾ SiH_4 , 55.1 % HBr , II. 45.4 % SiH_4 , 54.6 % HBr entspricht. Verfahren 2: I. 15.66 ccm, II. 8.81 ccm Gas gaben mit Natronlauge I. 28.63 ccm, II. 16.05 ccm Wasserstoff entsprechend I. 45.7, II. 45.5 % SiH_4 (+ SiH_3Br) und I. 54.3, II. 54.5 % HBr . Drittens wurde zur Ermittlung des SiH_3Br -Gehalts durch Zersetzen des Gases mit halogenfreier Natronlauge, Ansäuern mit Salpetersäure, Fällen des Broms als AgBr usw. eine Brombestimmung ausgeführt: Aus 32.4 ccm Gas bekamen wir 0.1510 g $\text{AgBr} = 0.0643$ g Br. Das Gas enthielt nach der Analyse (Verfahren 2) 54.4 % HBr , entsprechend 0.0628 g Br. Die 0.0015 g Br, die wir mehr fanden, entstammten dem SiH_3Br ; sie entsprachen 0.4 ccm SiH_3Br .

Man konnte also den SiH_3Br -Gehalt des Gases zu rd. 1 % und die Volum-Zusammensetzung nach dem Mittel der trotz der Verschiedenheit der Verfahren übereinstimmenden Analysenergebnisse zu

¹⁾ B. 50, 989 ff. [1917].

²⁾ Bedeutet bei diesen und den folgenden Gasanalysen Volum-Prozente.

44 $\frac{1}{2}$ % SiH_4 , 54 $\frac{1}{2}$ % HBr , rd. 1 % SiH_3Br annehmen. Demzufolge bestanden die gesamten 673 ccm Gas aus 299 ccm SiH_4 , 367 ccm HBr , 7 ccm SiH_3Br . Da wir bei der Bromierung von 366.5 ccm » Br_2 -Gas« (2.6148 g Brom) ausgingen, war also auch hier das Volum des gebildeten HBr genau gleich dem Volum des angewandten » Br_2 -Gases«, wie es bei der einfachen Substitution von Wasserstoff durch Brom der Fall sein muß. Wir hatten für die Reaktion 498 ccm SiH_4 benutzt; 299 ccm waren unverändert wiedergefunden worden; nur 199 ccm SiH_4 hatten sich also an der Reaktion mit den 366.5 ccm » Br_2 -Gas« beteiligt. Die mittlere Zusammensetzung des Gemischs der entstandenen Monosilan-Bromide berechnete sich hieraus zu $\text{SiH}_{2.16}\text{Br}_{1.81}$.

Wir bestimmten weiter die Menge des in dem Bromidgemisch vorhandenen SiH_3Br , indem wir dieses aus den schwerer flüchtigen Bromiden herausdestillierten. Badtemperatur: -83° bis -81° ; Destillationsdauer: 50 Minuten; Menge des Destillats: 110.6 ccm Gas. Die Reinheitsprüfung des Destillats durch fraktionierte Destillation gab folgendes Bild¹⁾:

Fraktion	Badtemperatur	destilliert	Volum der Fraktion als Flüss.	Tension bei
1	-80°	1 Minute	0.16 ccm	0° 70 cm
2	-80°	1 »	0.15 »	0° 69 $\frac{1}{2}$ »
3	-80°	1 »	0.06 »	-20° 29 » ²⁾
4	auf Zimmertemperatur erwärmt	—	rd. 0.02 »	0° 78 mm.

Die Tension von reinem SiH_3Br ist bei 0° 71 cm, bei -20° 30 $\frac{1}{2}$ cm. Die vorliegende Substanz war also frei von SiH_4 und HBr , deren Anwesenheit die Tension der Fraktion 1 erhöht haben würde. Fraktionen 1—3 bestanden aus praktisch reinem SiH_3Br , Fraktion 4 dagegen bereits größtenteils aus SiH_2Br_2 (0° -Tension: 52 mm). Das Volum der Fraktion 4 in Gasform betrug 3.5 ccm, von denen etwa 3 ccm SiH_2Br_2 gewesen sein mögen. Die SiH_3Br -Menge war dementsprechend 110.6 ccm — 3 ccm = rd. 107 $\frac{1}{2}$ ccm. Da sich im ersten SiH_4 - HBr -Destillat noch 7 ccm SiH_3Br befunden hatten, waren also bei dieser Bromierung des SiH_4 im ganzen 115 ccm SiH_3Br entstanden, d. h. beinahe 60 % des in Reaktion getretenen SiH_4 (199 ccm) in SiH_3Br verwandelt worden. SiH_3Br bildete also jetzt das Hauptprodukt der Reaktion.

¹⁾ In dieser Form werden die Ergebnisse der bei unserem Untersuchungsverfahren so viel verwendeten fraktionierten Destillationen und Tensionsmessungen am übersichtlichsten zusammengestellt.

²⁾ Für die Messung der 0° -Tension reichte die kleine Menge nicht aus.

Wir vereinigten die SiH_3Br -Fraktion wieder mit dem Rest der Bromide und hoben das Ganze auf, um es später zusammen mit den Produkten weiterer Darstellungen zu verarbeiten.

Die Bromierung des SiH_4 wurde noch dreimal in der beschriebenen Weise wiederholt. Wir verwendeten bei den 4 Darstellungen insgesamt 12.105 g Brom = 1423 ccm » Br_2 -Gas« und 2162 ccm SiH_4 . Nachdem SiH_4 und HBr jedesmal durch etwa $1\frac{1}{2}$ -stündiges Abdestillieren bei einer von -130° bis -115° steigenden Badtemperatur entfernt waren, wurde das gesamte Bromidgemisch folgendermaßen behandelt:

Isolierung von SiH_3Br . Wir destillierten (Badtemperatur: -80° , Dauer: $1\frac{3}{4}$ Std.) eine Fraktion heraus, welche neben SiH_3Br nur noch eine kleine Menge HBr und sehr wenig SiH_2Br_2 enthielt. und gewannen aus dieser durch Wiederholung der Fraktionierung bei -90° ein SiH_3Br , welches der Kontrollfraktionierung zufolge sehr einheitlich war (0°-Tension von reinem SiH_3Br : 71 cm; -79° -Tension: 8 mm):

Fraktion	Badtemperatur	destilliert	Volum der Fraktion als Flüss.	Tension bei
1	-89°	$\frac{3}{4}$ Minuten	0.06 ccm	-79° 8 mm
2	-89°	$\frac{3}{4}$ »	0.09 »	0° 71 cm
3	-89°	11 »	0.73 »	0° 71 »
4	-87°	10 »	0.40 »	0° 71 »
5	-87°	$1\frac{1}{2}$ »	0.63 »	-79° 8 mm.

Dieses SiH_3Br diente uns für die weiter unten beschriebene physikalische und chemische Untersuchung des Stoffs. Seine Menge war 443.9 ccm Gas = 2.205 g.

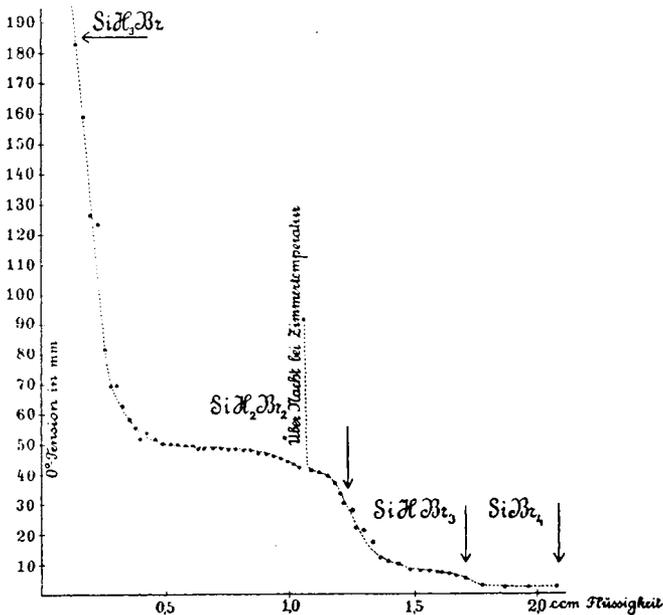
Der Bromid-Rückstand, bestehend aus SiH_2Br_2 , SiHBr_3 , SiBr_4 und noch etwas SiH_3Br , wurde zur Bestimmung des Mengenverhältnisses der einzelnen Bromide einer sehr sorgfältigen Fraktionierung unterworfen. Wir zerlegten ihn bei allmählich von -70° bis auf $+20^\circ$ gesteigerten Badtemperaturen in 60 Fraktionen und maßen deren 0°-Tensionen. Bei den ersten Fraktionen fanden wir:

Fraktion	Badtemperatur	destilliert	Volum der Fraktion als Flüss.	0°-Tension
1	-70°	30 Minuten	0.06 ccm	53 cm
2	-64°	3 »	0.06 »	31 »
3	-63°	2 »	0.04 »	183 mm
4	-63°	2 »	0.04 »	159 » .

Unter Fortlassung der ersten beiden Fraktionen ist das Ergebnis der ganzen Fraktionierung in Fig. 3 graphisch dargestellt¹⁾. Die Ten-

¹⁾ Die Ablesung der kleinen Volumina der 60 einzelnen Fraktionen im Meßrohr war wenig genau und erlaubte nur einen relativen Vergleich der Einzelfraktionen. Die Summe der abgelesenen Einzelvolumina überstieg er-

sionskurve zeigt deutlich, ein wie klarer Einblick in die Zusammensetzung eines solchen Gemischs mittels der fraktionierten Destillation und der Tensionsmessung zu gewinnen ist, und bildet eine anschau-



Figur 3.

liche Illustration zu unserer letzten Veröffentlichung über die experimentelle Behandlung flüchtiger Stoffe²⁾. Man erkennt, daß sich das Gemisch, wenn man von dem die Tensionen der ersten Fraktionen erhöhenden Gehalt an SiH_3Br absieht, aus drei Bestandteilen von den 0°-Tensionen 5 cm (SiH_2Br_2), 7 mm (SiHBr_3) und 2 mm (SiBr_4) zusammensetzt, und man kann der Kurve auch mit ziemlicher Sicherheit die Mengen dieser einzelnen Bestandteile entnehmen. In der Zeichnung sind die Grenzen zwischen den letzteren durch Pfeile angedeutet. Es ergaben sich folgende Flüssigkeitsvolumina: 0.105 ccm SiH_3Br ; 1.14 ccm SiH_2Br_2 ; 0.46 ccm SiHBr_3 ; 0.37 ccm SiBr_4 . Wir mußten die Fraktionierung etwa in der Mitte über Nacht unterbrechen und

hehlich das wirkliche Gesamt-Substanzvolum. Die auf der Abszissenachse abgetragenen Volumwerte sind unter Zugrundelegung des wahren Volums aus den abgelesenen Teilvolumina berechnet.

²⁾ B. 50, 989 [1917].

ließen den Substanzrest bei Zimmertemperatur stehen. Infolge der außerordentlich großen Empfindlichkeit des SiH_2Br_2 gegen Feuchtigkeit, die in der Glasoberfläche immer vorhanden ist¹⁾, entstand dabei durch Hydrolyse eine Spur HBr , die sich sofort in einem kräftigen Ansteigen der Tension bemerkbar machte. Dieser Bromwasserstoff destillierte dann sehr schnell, schon mit der ersten neuen Fraktion, ab, und die Tensionskurve nahm wieder ihren alten Lauf. Man beachte, wieviel steiler die Tensionskurve an dieser Stelle abfällt, wo SiH_2Br_2 mit dem viel flüchtigeren HBr (Sdp. -68°) gemischt ist, als zu Anfang bei den Mischungen von SiH_3Br (Sdp. $+2^\circ$) mit SiH_2Br_2 . Man kann schon aus dem Gange der Tensionskurven Schlüsse auf den Charakter der Verunreinigungen einer Substanz ziehen.

Isolierung von SiH_2Br_2 . Die SiH_2Br_2 -Fraktion wurde durch $1\frac{1}{2}$ -ständiges Destillieren bei -68° Badtemperatur von dem aus SiHBr_3 , SiBr_4 und noch etwas SiH_2Br_2 bestehenden Rest abgetrennt und durch erneutes Fraktionieren zerlegt in 1. einen Vorlauf (Badtemperatur: -71° ; Summe der Destillationszeiten: 12 Minuten; 0°-Tensionen: größer als 54 mm), der noch viel SiH_3Br enthielt; 2. fast einheitliches SiH_2Br_2 (-63° ; 70 Minuten; 54–48 mm 0°-Tension); 3. einen Nachlauf, der schon stark SiHBr_3 -haltig war und mit dem weniger flüchtigen Rest vereinigt wurde. Die erneute langsame Fraktionierung der Mittelfraktion 2 ergab:

Fraktion	Badtemperatur	destilliert	Volum der Fraktion als Flüss.	0°-Tension
1–4	-70° bis -66°	zusammen 12 Minuten	0.14 ccm	65–55.5 mm
5	-65°	$1\frac{1}{2}$ »	0.04 »	54.5 »
6	-65°	3 »	0.06 »	54.5 »
7	-65°	5 »	0.08 »	53 »
8–13	-65°	zus. 53 »	0.53 »	52.5–52 »
14	-65°	11 »	0.07 »	51 »
15	-65°	11 »	0.06 »	50 »
16	Zimmertemperatur	–	0.01 »	40 »

Die Fraktionen 5–15 waren hinlänglich reines SiH_2Br_2 (1.199 g) und dienen zur Untersuchung dieses Bromids (vergl. den Abschnitt über SiH_2Br_2); die physikalischen Konstanten wurden an besonders hergestellten Fraktionen von der ganz einheitlichen 0°-Tension 52 mm bestimmt.

Als Kühlbäder für Temperaturen zwischen -78° und 0° benutzen wir neuerdings Mischungen von festem Kohlendioxyd und

¹⁾ Kaum als freies Wasser, sondern wohl in Form von Silicathydraten, deren Wasser nur mit so wasserempfindlichen Substanzen reagiert.

Aceton, die sich durch zeitweises Nachtragen von festem CO_2 bequem auf konstanter Temperatur halten lassen.

SiHBr_3 -Fraktion. Aus dem Rest der Bromide wurde durch mühevolltes Fraktionieren eine Substanz isoliert, deren Einzelfractionen übereinstimmend die 0° -Tension 7 mm besaßen. Sie war aber, wie sich bei der Bestimmung der Schmelzpunkte an verschiedenen ihrer Fractionen ergab, doch noch nicht ganz einheitlich. Immerhin ließ die Analyse keinen Zweifel, daß sie im wesentlichen aus SiHBr_3 bestand:

0.4566 g Substanz (entsprechend 38.0 ccm » SiHBr_3 -Gas«) gaben mit Natronlauge sofortige Entwicklung von 35.6 ccm Wasserstoff, während ($\text{SiHBr}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 3\text{HBr} + \text{H}_2$) 38.0 ccm hätten gefunden werden müssen, und bei der gewichtsanalytischen Brombestimmung 0.9559 g $\text{AgBr} = 0.4068$ g Br, d. i. genau die für SiHBr_3 berechnete Menge. Offenbar lag hier ein durch etwas SiBr_4 (nach dem Fehlbetrag des mit Natronlauge entwickelten Wasserstoffs etwa 6 Mol.-Proz.) verunreinigtes¹⁾ SiHBr_3 vor.

SiBr_4 -Fraktion. Der am schwersten flüchtige Bromid-Rückstand zeigte nach Abdestillieren eines kleinen Vorlaufs in allen Fractionen die 0° -Tension 2 bis $1\frac{1}{2}$ mm. Er bestand aus SiBr_4 . Wir fanden, nachdem er in zwei Teile fraktioniert war, als Schmelzpunkt I. (0.21 ccm Flüssigkeit) $+ 5.0^\circ$, II. (0.15 ccm) $+ 4.9^\circ$; nach Blix²⁾ schmilzt SiBr_4 bei 5° . Mit Natronlauge zersetzte er sich fast ohne Wasserstoff-Entwicklung, was bewies, daß er nur noch Spuren SiHBr_3 enthielt.

Die Brombestimmung ergab bei 0.9601 g Substanzgewicht 2.0619 g $\text{AgBr} = 0.8775$ g Br = 91.4 % Br; berechnet für SiBr_4 91.9 % Br³⁾. — Bestimmung der Flüssigkeitsdichte bei 0° : 0.358 ccm wogen 0.9601 g: $D_0^\circ = 2.68$ (nach einer alten Literaturangabe, Pierre 1847, 2.81).

Die Ausbeuten an den einzelnen Monosilanbromiden.

Wenn man von dem SiH_3Br absieht, welches mit den ersten SiH_4 -HBr-Fractionen abdestilliert wurde, berechnen sich aus dem SiH_3Br -Gehalt (534.1 ccm⁴⁾) = 2.652 g) der in Gasform aufgefangenen

¹⁾ Bei der Br-Bestimmung tritt ein solcher SiBr_4 -Gehalt nicht in die Erscheinung. Für ein Gemisch von 94 Mol.-Proz. SiHBr_3 und 6 Mol.-Proz. SiBr_4 berechnet sich aus dem Substanzgewicht (0.4566 g) ein Br-Gehalt von 0.4077 g.

²⁾ B. 36, 4220 [1903].

³⁾ Die Analyse hätte noch besser gestimmt, wenn nicht beim Zersetzen des Bromids durch die Natronlauge einige Blasen HBr verloren gegangen wären.

⁴⁾ 443.9 ccm waren in reiner Form isoliert; 90.2 ccm befanden sich nach Analysen, die oben nicht angeführt worden sind, in den Mischfractionen.

Fractionen und aus den Flüssigkeitsvolumina der einzelnen Bromide (vergl. Fig. 3)¹⁾ die Ausbeuten folgendermaßen:

SiH₃Br: 534.1 ccm Gas = 2.652 g und 0.105 ccm Flüssigkeit = 0.161 g, zusammen 2.813 g. Insgesamt

	2.813 g SiH ₃ Br	mit 0.716 g Si	und	2.022 g Br
1.142 ccm = 2.478 »	SiH ₂ Br ₂	» 0.369 »	»	2.083 »
0.463 » = 1.157 »	SiHBr ₃	» 0.122 »	»	1.031 »
0.370 » = 1.000 »	SiBr ₄	» 0.081 »	»	0.919 »
		Sa. 1.288 g Si und 6.055 g Br.		

Als mittlere Formel der SiH₄-Bromierungs-Produkte ergibt sich hieraus SiH_{2.34}Br_{1.66}. Diese ist noch etwas wasserstoffreicher als die bei dem ersten ebenso dargestellten Präparat gefundene (SiH_{2.16}Br_{1.84}).

Vom Silicium des SiH₄, welches sich an der Bromierung beteiligt hatte, waren übergegangen in SiH₃Br 55 1/2 %, in SiH₂Br₂ 28 1/2 %, in SiHBr₃ 9 1/2 %, in SiBr₄ 6 1/2 %. Diese Zahlen geben zugleich das Molprozent-Verhältnis an, in welchem die verschiedenen Bromide entstanden waren. Unter Berücksichtigung des SiH₃Br, welches mit der SiH₄-HBr-Fraktion fortging, würde sich ein noch etwas höherer Anteil für SiH₃Br und SiH₂Br₂ berechnen.

Das Ziel, SiH₄ so zu bromieren, daß sich hauptsächlich SiH₃Br und SiH₂Br₂ bildeten, war erreicht.

SiH₃Br, Monobrom-monosilan.

Darstellung. Man destilliert aus dem Gemisch, welches bei der oben beschriebenen Bromierung des Monosilans entsteht, zunächst bei einer Badtemperatur von -130° bis -115° die aus dem überschüssigen SiH₄, aus dem bei der Reaktion gebildeten HBr und aus wenig SiH₃Br bestehenden flüchtigsten Anteile und dann aus dem Rückstand bei -80° eine überwiegend aus SiH₃Br bestehende Fraktion heraus. Aus dieser wird durch weitere Fraktionierung bei etwa -90° einheitliches SiH₃Br (Tension bei -79°, im CO₂-Aceton-Kühlbad): 8 mm, bei 0°: 71 cm) isoliert. Zur Reinheitsprüfung mißt man die 0°-Tension oder bestimmt die Wasserstoffmenge, welche das Gas mit 30-proz. Natronlauge entwickelt. Reines SiH₃Br liefert hierbei das Dreifache seines Volums an Wasserstoff.

Analyse. SiH₃Br zersetzt sich mit Natronlauge schnell nach der Gleichung SiH₃Br + 2H₂O = SiO₂ + HBr + 3H₂. Schon mit 5-proz. Lauge ist die Reaktion in wenigen Sekunden beendet. Wir erhielten aus I. 13.17 ccm,

¹⁾ Als Dichten bei 0° sind angenommen: für SiH₃Br 1.534, SiH₂Br₂ 2.17, SiHBr₃ 2.5 (nach Buff und Wöhler; der von Gattermann, B. 22, 186 [1889], angegebene Wert, 2.7 bei 20°, dürfte zu hoch sein), SiBr₄ 2.7.

II. 11.32 ccm SiH_3Br -Gas I. 39.50 ccm, II. 33.92 ccm Wasserstoff; Volumvermehrung I. 1:3.00, II. 1:3.00 (berechnet 1:3). In der alkalischen Lösung wurde das Brom durch Fällern und Wägen als AgBr bestimmt: 19.1 ccm = 0.0966 g Substanz lieferten 0.1634 g AgBr = 0.0695 g Br; berechnet für SiH_3Br 0.0694 g Br.

Gasdichte. I. 0.6307 g Sbst. hatten bei 17° und 79.7 mm Druck ein Volum von 1285 ccm (entsprechend 126.9 ccm bei 0° , 760 mm); II. das Volum derselben Substanzmenge betrug, bei annähernd Atmosphärendruck bestimmt, 124.7 ccm (auf 0° , 760 mm reduziert). Das Gewicht eines ccm Gas berechnet sich aus I. zu 4.970 mg, aus II. zu 5.058 mg. Der theoretische Wert ist 4.964 mg. Diesem entspricht die Gasdichte also bei niedrigen Drucken genau; bei Atmosphärendruck ist sie etwas höher, was bei einem so leicht zu verflüssigenden Stoff nicht überraschen kann.

Dichte als Flüssigkeit bei -80° , bei 0° : 1.533 (an verschiedenen Präparaten übereinstimmend gefunden).

Schmelzpunkt (an zwei Fraktionen eines Präparats bestimmt): I. -94.0° , II. -93.7° .

Tensionen:									
-94°	-91°	-87°	-84°	-81°	-79.5°	-76°	-71°	-67.9°	
2.5	3.5	4.5	6	7.5	8	11	16	20 mm	
-64.1°	-60.3°	-55.3°	-50.2°	-45.1°	-39.2°	-34.1°	-28.6°	-24.6°	
25	33	46	62	84	116	153	203	245 mm	
-19.0°	-14.9°	-10.6°	-7.5°	-4.2°	0°	$+1.9^\circ$			
$31\frac{1}{2}$	$37\frac{1}{2}$	$45\frac{1}{2}$	$52\frac{1}{2}$	60	71	76 cm.			

SiH_3Br siedet also unter 760 mm Druck bei $+1.9^\circ$.

Stellt man die Abhängigkeit der Logarithmen obiger Tensionswerte (p) von den reziproken Werten der zugehörigen absoluten Temperaturen (T) graphisch dar, so erhält man eine Gerade, was beweist, daß die molare Verdampfungswärme des SiH_3Br in dem beobachteten Temperaturgebiet praktisch konstant ist. Die Gleichung dieser Geraden ($\ln p = A + B \frac{1}{T}$; A und B Konstanten) liefert, nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet¹⁾, unter Einführung des dekadischen Logarithmus die Tensionsgleichung:

$$\log p = 7.5243 - 1276.4 \frac{1}{T}.$$

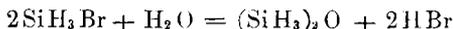
Die molare Verdampfungswärme des SiH_3Br . 2. ergibt sich aus der Beziehung $B = -\frac{\lambda}{R} \cdot 0.4343$ zu 5.83 Cal.

SiH_3Br ist ein farbloses, nach SiH_4 und zugleich stechend riechendes Gas, welches sich an der Luft sofort mit lautem Knall,

¹⁾ Diese und die weiteren ähnlichen Berechnungen, auch in den folgenden Abhandlungen, wurden von Hrn. R. Wintgen ausgeführt.

weißem Licht, Rauchentwicklung und Abscheidung von Kieselsäure und braunem Silicium entzündet. Es läßt sich bei Zimmertemperatur über Quecksilber längere Zeit unverändert aufheben. Beim Durchfraktionieren einer Probe, die vier Tage gestanden hatte, fanden wir beinahe genau die ursprünglichen Tensionen. Beim Aufbewahren bilden sich infolge des Wassergehalts der Glasgefäße oft Spuren von Bromwasserstoff, die aber leicht wieder abdestillieren sind.

Mit Wasser reagiert SiH_3Br augenblicklich unter schwacher Erwärmung. Indem das Gasvolum auf etwa die Hälfte zurückgeht, entsteht nach der Gleichung:



gasförmiges Disiloxan, $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$. Diese interessante Reaktion wird in der folgenden Mitteilung behandelt.

Die Umsetzung des SiH_3Br mit Natronlauge, $\text{SiH}_3\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{HBr} + 3\text{H}_2$, wurde bereits besprochen und bei der Analyse verwertet.

SiH_2Br_2 , Dibrom-monosilan.

Darstellung. Aus dem Gemisch der Monosilan-Bromide (s. o.) wird nach Entfernen der SiH_3Br -Fraktion bei -70° Badtemperatur eine vorwiegend aus SiH_2Br_2 bestehende Fraktion herausdestilliert, aus der durch weiteres Fraktionieren bei -70° bis -65° praktisch reines SiH_2Br_2 von der 0° -Tension 54—50 mm zu gewinnen ist. Reinheitsprüfung durch Tensionsmessungen bei 0° .

Analyse. 0.2727 g Stbst. (entsprechend 32.1 ccm » SiH_2Br_2 -Gas«) wurden über Quecksilber mit 10-proz. Natronlauge zersetzt. Es entwickelten sich sofort 63.2 ccm Wasserstoff; berechnet ($\text{SiH}_2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{HBr} + 2\text{H}_2$): 64.2 ccm. Die Lösung enthielt 0.2304 g Br (0.5415 g AgBr): berechnet für SiH_2Br_2 : 0.2292 g Br.

Gasdichte. Der Dampf von 0.2413 g Stbst. hatte bei 15.5° und 17.8 mm Druck ein Volum von 1276 ccm, entsprechend einem auf 0° , 760 mm reduzierten Volum von 28.28 ccm. Gewicht eines ccm » SiH_2Br_2 -Gas«: 8.53 mg; theoretischer Wert: 8.487 mg.

Dichte als Flüssigkeit bei 0° : 2.17. Schmelzpunkt: -70.1° .

Tensionen:	-65.0°	-55.0°	-50.0°	-45.0°	-40.0°	-35.0°	-30.0°
	1	2	$2\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	5	7	10 mm
	-25.0°	-20.0°	-15.0°	-9.2°	-5.0°	0°	+ 5.3°
	$13\frac{1}{2}$	17	23	32	$40\frac{1}{2}$	$52\frac{1}{2}$	68 mm
		+ 9.8°	+ 14.6°	+ 18.0°			
		$84\frac{1}{2}$	105	123 mm.			

Auch hier sind die Tensionen, p, und die zugehörigen absoluten Temperaturen, T, durch die lineare Gleichung $\ln p = A + B \frac{1}{T}$

verknüpft. Tensionsgleichung: $\log p = 7.6542 - 1620.2 \frac{1}{T}$. Hiernach

berechnete molare Verdampfungswärme: 7.41 Cal. Durch Extrapolation ergibt sich der Siedepunkt des SiH_2Br_2 bei 760 mm Druck zu 66° .

SiH_2Br_2 ist eine farblose, leichtbewegliche, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft Feuer fängt. Kleinste Tröpfchen rauchen an der Luft, ohne sich zu entzünden. Beim Abkühlen unter den Schmelzpunkt erstarrt das Bromid krystallinisch.

Unter peinlichstem Ausschluß von Wasser ist SiH_2Br_2 , selbst bei erhöhter Temperatur, gut haltbar. Eine Probe, die einige Zeit auf 100° erhitzt war, hatte danach noch wie zuvor die 0° -Tension 52 mm und erwies sich bei der Fraktionierung als unverändert. Gegen Feuchtigkeit ist die Substanz ganz außerordentlich empfindlich. Auf diesen Umstand ist bei den Tensionsmessungen zu achten. Sobald man SiH_2Br_2 in ein Glasgefäß einfüllt, mag dieses auch noch so sorgfältig im Vakuum getrocknet sein, so erhöht sich die Tension infolge Entstehung einer kleinen, übrigens durch Destillation (bei -80°) schnell wieder zu beseitigenden Menge Bromwasserstoff. Eine ähnliche Wasserempfindlichkeit zeigt auch SiHBr_3 , während SiH_3Br und SiBr_4 hierin etwas zurückstehen.

Die Reaktion des SiH_2Br_2 mit Wasser führt, ohne daß zunächst Wasserstoff frei wird, zu bromfreien flüssigen und festen Stoffen, die schließlich in polymeres Oxo-monosilan, $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, übergehen. Hierüber wird in der zweitfolgenden Abhandlung berichtet.

Die schon erwähnte Einwirkung von Lauge vollzieht sich nach der Gleichung $\text{SiH}_2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{HBr} + 2\text{H}_2$.

Auch bei den Bromiden des Monosilans beobachtet man, wie bei anderen Halogenverbindungen des Siliciums, daß der Eintritt des Halogens in das Molekül die Siedepunkte im Vergleich zu den Siedepunkten der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen auffallend wenig erhöht, wie die folgende Zusammenstellung von Siedepunkten beweist:

SiH_4 : -112°	SiH_3Br : $+2^\circ$	SiH_2Br_2 : 66°
CH_4 : -162°	CH_3Br : $+4.5^\circ$	CH_2Br_2 : 98.5°
SiHBr_3 : 111°	SiBr_4 : 153°	
CHBr_3 : 146.5°	CBr_4 : 189.5°	

Die Mono- und Dihalogen-Substitutionsprodukte des SiH_4 , als deren erste in reiner Form untersuchte Vertreter SiH_3Br und SiH_2Br_2 hier beschrieben wurden, beanspruchen auch deshalb Interesse, weil

sie die Synthese zweier neuer Klassen von organischen Siliciumverbindungen, nämlich der Verbindungen vom Typus SiH_3R und SiH_2R_2 (R = organische Radikale), ermöglichen. Die vielen, bisher bekannten organischen Abkömmlinge des SiH_4 entsprechen ausschließlich den allgemeinen Formeln SiHR_3 und (weit überwiegend) SiR_4 .

228. Alfred Stock, Carl Somieski und Robert Wintgen: Siliciumwasserstoffe. III: Disiloxan, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$; zur Kenntnis des Tetrachlor monosilans, SiCl_4 , und des Hexachlor-disiloxans, $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Oktober von Hrn. A. Stock.]

Bringt man Brom-monosilan, $\text{SiH}_3\text{Br}^1)$, bei Zimmertemperatur mit Wasser zusammen, so geht das Gasvolum unter schwacher Erwärmung fast augenblicklich auf etwa die Hälfte zurück, indem sich nach der Gleichung $2\text{SiH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = (\text{SiH}_3)_2\text{O} + 2\text{HBr}$ das bisher unbekannte gasförmige Disiloxan²⁾, $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$, in annähernd theoretischer Menge bildet. Offenbar entsteht durch Hydrolyse des SiH_3Br zunächst $\text{SiH}_3\cdot\text{OH}$, Oxy-monosilan, welches aber nicht beständig ist und sich schnell unter Wasserabspaltung in das Disiloxan verwandelt. Dieses zersetzt sich, wenn es weiter mit Wasser in Berührung bleibt, langsam unter Wasserstoff-Entwicklung und Ausscheidung unlöslicher weißer Substanzen. Das Disiloxan entspricht in seiner Zusammensetzung, nicht in seinen Eigenschaften dem Dimethyläther.

Wir benutzten für unsere Versuche sorgfältig gereinigtes, einheitliches $\text{SiH}_3\text{Br}^1)$. Beim Schütteln des Gases mit Wasser verringerten sich die ursprünglichen Volumina³⁾

	I.	II.	III.	IV.
	9.1 ccm	15.6 ccm	80.0 ccm	78.0 ccm
auf	4.5 »	7.2 »	36.0 »	33.5 » ,
d. h. auf	49 ¹ / ₂ %	46 %	45 %	43 %

ihres Anfangswertes.

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Wegen der Nomenklatur s. Stock, B. 49, 108 [1916]; 50, 169 [1917] und die zweitfolgende Mitteilung.

³⁾ Alle Gasvolumina sind auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduziert.