

104. Alfred Stock: Über die experimentelle Behandlung flüchtiger Stoffe. III.¹⁾

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

(Eingegangen am 18. März 1918.)

1. Neue Form des früher beschriebenen (B. 50, 1006 [1917]) Behälters für Gase, welche sich mit flüssiger Luft kondensieren lassen. Figur 1 zeigt die Apparatur und die zweckmäßige Befestigung am Stativ. An den eigentlichen Gasbehälter, den auf einem Ring ruhenden Rundkolben A (Inhalt bei unseren Versuchen: 4–5 l), schließen sich das Unterteil eines porösen Kontakt-Ventils B²⁾, das Schwimmer-Ventil C³⁾, das Kondensations-U-Rohr D mit dem 85 cm hohen, in der Schale E unter Quecksilber endenden Manometer- und Gasableitungsrohr F und ein zweites Schwimmer-Ventil G an. Soll ein Gas in den Behälter eingefüllt werden, so verbindet man diesen bei H durch Verkitten oder Verblasen mit der Apparatur, welcher die zunächst noch in flüssiger Luft kondensierte Substanz entnommen werden soll, evakuiert alles vollständig und destilliert die Substanz in das hierbei mit flüssiger Luft zu kühlende U-Rohr D. Nach Schließen des Ventils G und Entfernen der flüssigen Luft breitet sich das Gas im Behälter aus. Das Volumen des letzteren bis zum Ventil G und bis zu einer am Manometerrohr F angebrachten Marke, sowie das Volumen von F für ein laufendes cm wurden vorher bestimmt; man kann daher unter Berücksichtigung des an F abzulesenden Drucks und der Tempe-

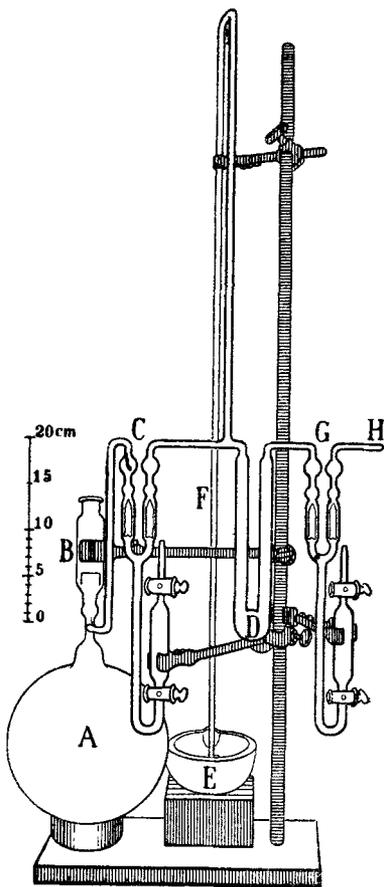


Fig. 1.

¹⁾ I.: B. 47, 154 [1914]; II.: B. 50, 989 [1917].

²⁾ Stock, Z. El. Ch. 23, 34 [1917].

³⁾ Stock, Z. El. Ch. 23, 33 [1917].

ratur jederzeit den vorhandenen Gasvorrat bestimmen oder eine zu entnehmende Gasmenge nach Belieben bemessen. Soll Gas aus dem Behälter in einen evakuierten Apparat übergeführt werden, so geschieht dies am einfachsten mittels des Kontaktventils B in der früher beschriebenen Weise. Will man Gas über Quecksilber auffangen, so kondensiert man zunächst den gesamten Vorrat im U-Rohr D mit flüssiger Luft, schließt Ventil C, bringt das mit Quecksilber gefüllte Auffangegefäß in die Schale E und treibt die gewünschte Gasmenge durch vorsichtiges vorübergehendes Erwärmen von D über. Das verdrängte Quecksilber fließt durch den Ausguß der Schale E ab. — Durch Kondensieren des Gasvorrats in D und Messen der Tension des Kondensats bei passender Temperatur kann man sich immer von der Reinheit der aufbewahrten Substanz überzeugen. Sollte das Gas, wie es bei manchen wasserempfindlichen Stoffen durch die Einwirkung der Glasfeuchtigkeit allmählich geschieht, etwas wasserstoffhaltig geworden sein, so ist es durch Kondensieren in D und Abpumpen des Wasserstoffs durch B oder G hindurch von dieser Verunreinigung leicht zu befreien. Bei Nichtbenutzung des gefüllten Gasbehälters schließt man Ventil C, um die Hauptmenge des Gases für den Fall zu schützen, daß die Apparatur rechts von C Schaden nimmt. Gase von höchster Empfindlichkeit gegen Luft, Wasser und Hahnfett, wie die Siliciumwasserstoffe, lassen sich in derartigen Behältern (von der erwähnten Bildung der Spuren Wasserstoff abgesehen) jahrelang unverändert aufheben.

2. Die folgenden Verfahren zum Behandeln von Gasen in Einschlußrohren wurden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Monosilan SiH_4 bei Gegenwart von Aluminiumbromid (vgl. die folgende Mitteilung) benutzt und können bei allen ähnlichen Aufgaben gute Dienste leisten. Der Kürze halber sei hier die Anwendung in dem genannten Einzelfall beschrieben.

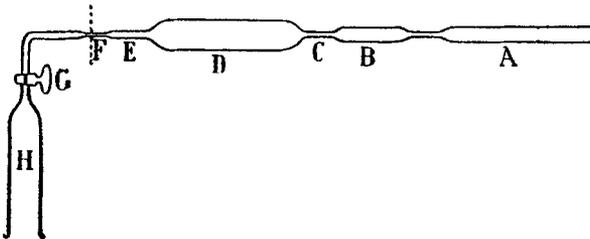


Fig. 2.

Für Vorversuche mit kleinen Substanzmengen wurde in das zunächst noch offene Rohr A (Fig. 2) etwas Aluminiumbromid gebracht, dann A an der punktierten Stelle abgeschmolzen, der Apparat von H aus vollständig evakuiert, das Aluminiumbromid im Vakuum aus A nach B und noch

einmal in das weitere (etwa 40 ccm fassende) Reaktionsrohr D sublimiert und schließlich A—B durch Abschmelzen an der Verengung C entfernt. Weitere Operationen: Schließen des Hahns G; Füllen des Hahnrohrs H mit Quecksilber und mit dem SiH_4 -HBr-Gemisch; Einsaugen des letzteren durch Hahn G nach D; Wiederschließen des Hahns; Kühlen des Endes von D in flüssiger Luft, so daß sich SiH_4 und HBr kondensierten; Abschmelzen von D an der lang ausgezogenen capillaren Verengung bei F. Erhitzen des Einschlußrohrs D auf die gewünschte Temperatur. Nach dem Erkalten Überführen der gasförmigen Reaktionsprodukte über Quecksilber in ein geteiltes Rohr zur Messung und Analyse. Zu diesem Zweck wurde zunächst die äußerste Spitze der feinen Capillare F unter Quecksilber abgebrochen, wobei sich D, in dem Unterdruck herrschte, zum Teil mit Quecksilber füllte. Dann wurde das etwa 4 mm weite, vorher eingefeilte Rohrstück E durchgebrochen und die Öffnung unter das Meßrohr gebracht, so daß beim Umkehren von D das Gas ohne Verluste in das Meßrohr übertrat.

Für Versuche mit mehr Substanz, bei denen die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation im Vakuum (II, 990) sorgfältig untersucht werden sollten, diente die in Fig. 3 skizzierte Apparatur. Hier wurde folgendermaßen verfahren: Einbringen von etwas Aluminiumbromid in A und Zerschmelzen von A. Anschließen der Apparatur an die Quecksilber-Luftpumpe; Eintauchen des Glockenrohrs L in

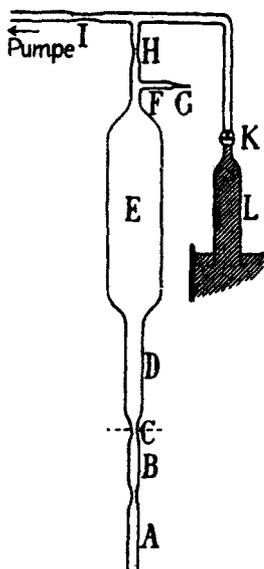


Fig. 3.

die Quecksilberwanne; Evakuieren; Hochsaugen von Quecksilber in L bis zum T-gebohrten Hahn K; Schließen des letzteren; vollständiges Evakuieren; Sublimieren des Aluminiumbromids von A nach B und noch

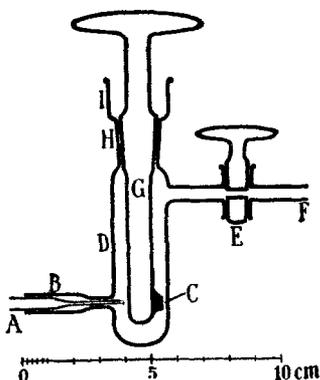


Fig. 4.

die Quecksilberwanne; Evakuieren; Hochsaugen von Quecksilber in L bis zum T-gebohrten Hahn K; Schließen des letzteren; vollständiges Evakuieren; Sublimieren des Aluminiumbromids von A nach B und noch

einmal von B an die Wandung des Reaktionsgefäßes E; Abschmelzen bei C und J; Einfüllen des SiH_4 -HBr-Gemischs von L aus durch Hahn K; Kondensieren der Gase durch Kühlen des Ansatzrohrs D in flüssiger Luft; Abschmelzen des Reaktionsrohrs E bei H. Erhitzen und Wiederabkühlen des Rohrs. An diesem saß das 5 mm dicke Seitenrohr F mit dem einige cm langen engen und dünnwandigen capillaren Fortsatz G. Durch letzteren hindurch führte man nun die Reaktionsgase mittels einer kleinen besonderen Vorrichtung (Figur 4), welche die Capillare im Vakuum abzubrechen erlaubte, zur weiteren Untersuchung in die große Vakuumapparatur (II, 991) über. Das Ansatzrohr (F in Figur 3, A in Figur 4) wurde im Seitenrohr B des bei F mit der Vakuumapparatur verbundenen »Vakuum-Rohröffners« gasdicht so eingekittet, daß die Capillare in das starkwandige Gefäß D bis dicht an den im Schliff H¹⁾ drehbaren, mit der Nase C versehenen Dorn G hineinragte. Man evakuierte nun den »Rohröffner«, schloß Hahn E²⁾ und drehte Dorn G soweit, daß die Nase C die Spitze der Capillare abbrach und die Gase aus dem Reaktionsgefäß in den »Rohröffner« und bei allmählichem Öffnen des Hahns E in die Vakuumapparatur hineinströmten, wo ihre kondensierbaren Bestandteile zunächst in einem mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr gesammelt wurden³⁾.

Durch Anwendung des »Vakuum-Rohröffners«⁴⁾ erschließen sich dem Vakuum-Verfahren mancherlei neue experimentelle Möglichkeiten.

¹⁾ Der Schliff war gefettet, weil das Fett bei der flüchtigen Berührung mit den Reaktionsprodukten hier nicht schadete. Will man Fett ganz ausschließen, so bewirkt man die Dichtung des Schliffs H durch Eingießen von Quecksilber in den Napf J und ersetzt auch Hahn E durch ein fettloses Ventil.

²⁾ Damit nicht beim plötzlichen Ausströmen der Gase aus dem Reaktionsgefäß in die evakuierte Apparatur hinein die an dieser befindlichen Schwimmerventile geschlossen oder zertrümmert wurden. Hinter F befand sich bei unseren Versuchen ein Schwimmerventil.

³⁾ Hier enthielten die Reaktionsgase viel Wasserstoff. Wir entfernten, um bei der Kondensation der übrigen Reaktionsprodukte keine Verluste zu erleiden, diesen vorher, indem wir die kondensierbaren Bestandteile schon im Reaktionsgefäß durch längeres Abkühlen des Ansatzrohrs D (Figur 3) in flüssiger Luft niederschlugen, nach dem Abbrechen der Capillare zunächst den Wasserstoff abpumpten und dann erst die Destillation der übrigen Produkte vornahmen.

⁴⁾ Durch andere, hier nicht brauchbare Mittel hat man die Aufgabe, ein Rohr im Vakuum zu öffnen, übrigens schon früher zu lösen versucht (z. B. durch Abbrechen einer Capillare in einem bleiernen Verbindungsrohr, durch elektrisches Durchschmelzen des Rohrs im Vakuum).

3. Apparat für Gasanalyse durch fraktionierte Kondensation und Druckmessung. Häufig hat man zu prüfen, ob und in welchen Mengen ein durch flüssige Luft praktisch vollständig zu kondensierendes Gas nichtkondensierbare Beimengungen, z. B. Wasserstoff oder Luft, enthält. Der durch Figur 5 veranschaulichte Apparat gestattet dies schnell und genau und ohne chemische Veränderung des Analysenmaterials. Er besteht aus einem V-förmig gebogenen, am Ende verjüngten, in cm geteilten (in der Nähe des Knies kann die Teilung fortfallen) Gasmeßrohr, welches ein engeres, als Manometer dienendes Seitenrohr trägt. Figur 5 II zeigt alle Einzelheiten; der besseren Übersichtlichkeit halber sind hier sämtliche Teile in einer Ebene gezeichnet, während ihre räumliche Lage in Wirklichkeit Figur 5 I entspricht. Diese Anordnung ist am bequemsten für das Umfüllen der Gase.

Es sei beispielsweise der Wasserstoffgehalt in einem durch etwas Wasserstoff verunreinigten Monosilan, SiH_4 (dessen Tension bei der Temperatur der flüssigen Luft praktisch Null ist), zu bestimmen. Ein geeignetes Gasvolumen wird über Quecksilber im Meßrohr abgemessen; die Form des Rohrs macht es leicht, auch den V-Ansatz mit Gas zu füllen, ohne daß dieses in das Manometerrohr gelangt. Man verschließt dann das Rohr fest mit einem Stopfen und kühlt das verjüngte Ende durch Eintauchen in ein bis fast zum Rand gefülltes Gefäß mit flüssiger Luft. Um eine scharfe Grenze zwischen kaltem und nichtgekühltem Rohrteil zu haben, bedeckt man das Kühlbad mit einer durchlocherten Scheibe aus Asbest oder dergl. (vgl. Fig. 5 I). Das SiH_4 schlägt sich innerhalb weniger Minuten im gekühlten Rohrende vollständig nieder; dabei sinkt das Quecksilber im Manometerrohr, bis die Kondensation beendet ist. Man mißt nun das Volumen des unkondensiert bleibenden Wasserstoffs, die Temperatur und den Druck, unter dem das Gas steht, d. i. den Höhenunterschied zwischen den Quecksilberkuppen im Meßrohr und im Manometerrohr. Letzterem Zweck dient ein am Manometerrohr zu verschiebender Maßstab. Das Volumen des Was-

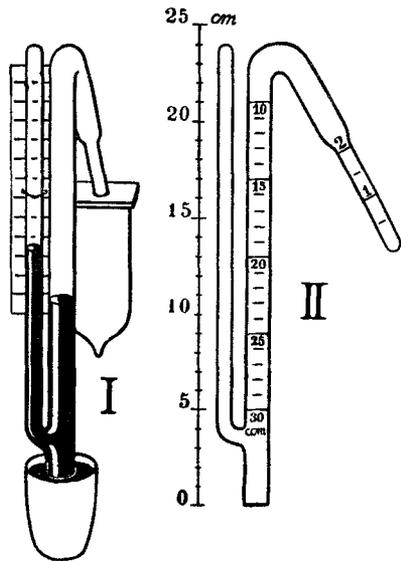


Fig. 5.

serstoffs wird wie dasjenige des zur Analyse benutzten Gasgemischs auf 0° und 760 mm reduziert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Wasserstoff innerhalb des Kühlbads bei der Volumenbestimmung nicht Zimmertemperatur, sondern eine dem Siedepunkt der flüssigen Luft nahekommende Temperatur hatte. Die hierfür anzubringende Korrektur ergibt sich am einfachsten, wenn man das Rohr bei allen Analysen immer bis zu einer bestimmten Tiefe (etwa bis zum 1 ccm-Strich, am Deckel des Bads gemessen) in das Kühlbad einsenkt und die dadurch bedingte Volumenverminderung ein für alle Male bestimmt¹⁾. Das Verhältnis der reduzierten Gasvolumina nach und vor der Kondensation des SiH₄ ergibt den Wasserstoffgehalt des analysierten Gases.

Ist das untersuchte Monosilan wasserstofffrei, so steht das Quecksilber nach dem Kondensieren des SiH₄ im Manometer- und Meßrohr genau gleich hoch.

Besonders sehr kleine Beimengungen von Wasserstoff, Luft, Kohlenoxyd usw. lassen sich nach diesem einfachen Verfahren genauer bestimmen als auf irgend eine andere Weise.

Wegen der Kürze des Manometerrohrs ist die Analyse nur auszuführen, wenn der Gehalt des Gases an unkondensierbaren Bestandteilen nicht zu hoch ist. Bei den hier angegebenen Abmessungen des Apparats liegt die Grenze bei etwa 25%. Will man sie weiter hinauschieben, so verlängert man entweder das Manometerrohr, was aber Unbequemlichkeiten beim Umfüllen der Gase verursacht, oder man verdünnt das Analysengas zuvor durch ein passend gewähltes luftfreies kondensierbares Gas, z. B. durch Kohlendioxyd

Die Analyse kann natürlich nur dann richtige Ergebnisse liefern, wenn das unkondensiert bleibende Gas in dem Kondensat nicht merklich löslich ist. Doch werden Fehler in dieser Hinsicht selten auftreten, da sich die meist in Frage kommenden Gase, zumal bei den niedrigen Drucken, unter denen sie stehen, in den gewöhnlich festen Kondensaten nicht nennenswert lösen.

Wenn man statt flüssiger Luft weniger kalte Kühlbäder benutzt, lassen sich nach diesem gasanalytischen Verfahren auch Gase, welche

¹⁾ Man mißt im Rohr bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck (bei gleicher Höhe des Quecksilbers außen und im Rohr) ein bestimmtes Luftvolumen ab, taucht das Rohrende bis zur gewählten Marke in das Kühlbad und liest — wieder bei Atmosphärendruck — das jetzt verringerte Volumen ab. Der Unterschied beider Volumina ist die gesuchte Korrektur; sie wird bei den Analysen dem nach dem Kondensieren abgelesenen Volumen hinzugezählt, ehe man dieses auf 0° und 760 mm reduziert. Mit einer meist hinreichenden Annäherung kann man annehmen, daß sich das im Kühlbad befindliche Gasvolumen beim Erwärmen auf Zimmertemperatur verdoppelt.

leichter zu kondensieren sind als Wasserstoff und Luft (z. B. Methan oder Monosilan), in Mischungen mit Gasen oder Dämpfen von hinreichend höherem Siedepunkt bestimmen.

Die folgenden beiden Beleganalysen wurden mit sorgfältig hergestellten Mischungen von Wasserstoff und luftfreiem Kohlendioxyd ausgeführt. Das Meßrohr befand sich beim Kondensieren des Kohlendioxyds bis zur 1 ccm-Marke in dem Gefäß mit flüssiger Luft. Die durch Vorversuche ermittelte Volumenkorrektur betrug 1 ccm.

I. Mischung von 99.5 Vol.-Proz. CO_2 und 0.5 Vol.-Proz. H_2 . Angewandt: 20.3 ccm (14° , 760 mm) = 19.31 ccm (0° , 760 mm) Gas. Nach Kondensation des CO_2 , die schon nach einer Minute vollständig war, blieben (17.3 ccm + 1 ccm Korrektur) 18.3 ccm (20° , 5.0 mm) = 0.1045 ccm (0° , 760 mm) Wasserstoff zurück. Gefunden: 0.54 Vol.-Proz. H_2 .

II. Mischung von 95.0 Vol.-Proz. CO_2 und 5.0 Vol.-Proz. H_2 . Angewandt: 23.3 ccm (14° , 756 mm) = 22.05 ccm (0° , 760 mm) Gas. Nach Kondensation des CO_2 (in fünf Minuten beendet): 21.6 ccm (16° , 41.0 mm) = 1.101 ccm (0° , 760 mm) Wasserstoff. Gefunden: 4.99 % H_2 .

Hrn. Dr. Carl Somieski danke ich bestens für seine Hilfe bei der Ausarbeitung und Prüfung der beschriebenen Verfahren.

105. Alfred Stock und Carl Somieski: Siliciumwasserstoffe. V¹⁾: Über die Zersetzung der Siliciumwasserstoffe durch Wasser. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Monosilan.

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

(Eingegangen am 18. März 1918).

Wir hatten früher gefunden, daß die Siliciumwasserstoffe, SiH_4 , Si_2H_6 usw., durch Wasser ziemlich rasch und zwar alle mit etwa gleicher Schnelligkeit (in 24 Stunden bei Zimmertemperatur zu 20—25 %) unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff zersetzt wurden²⁾. Schon damals fiel uns die Unregelmäßigkeit dieser Hydrolyse auf. Wie sich jetzt herausstellte, spielt dabei das Alkali der Glasgefäße, in denen die Reaktion vorgenommen wird, eine große Rolle: je alkalireicher das Glas ist, um so schneller erfolgt die Einwirkung des Wassers auf die Hydride; in Quarzgefäßen ist sie praktisch Null.

¹⁾ I: B. 49, 111 [1916]; II, III, IV: B. 50, 1739, 1754, 1764 [1917].

²⁾ Vergl. B. 49, 145, 149, 152, 154, 155 [1916].