

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].

Es wurden je etwa 10 ccm SiH_4 -Gas über Quecksilber mit 1—2 ccm Wasser zusammengebracht:

Reaktionsgefäß	Zeit der Einwirkung	SiH_4 zersetzt ¹⁾
1. Quarz	11 Tage	nicht nachweisbar; im Wasser leichte Trübung.
2. alkaliarmes Jenaer Glas	4 »	nicht merklich
3. gewöhnliches Glas, wiederholt mit Wasser und Säure gereinigt	3 »	4—5 %
4. desgl., nur einmal mit Chromsäure gereinigt	3 »	9 %
5. desgl., nur mit Wasser ausgewaschen	3 »	20 %.

Selbst im letzten Fall bleibt die Zersetzungsgeschwindigkeit weit hinter der früher von uns beobachteten zurück, offenbar, weil die damals benutzten (uns jetzt nicht mehr zur Verfügung stehenden) Meßrohre noch alkalireicher gewesen waren. Durch ganz schwaches Ansäuern mit Salzsäure läßt sich die Einwirkung des Wassers auf SiH_4 auch im gewöhnlichen Glas verlangsamen. Größerer Säurezusatz wirkt wieder reaktionsbeschleunigend; er ist, wenn man die Reaktion für analytische Zwecke benutzt, vorteilhaft, weil er vom Alkaligehalt des verwendeten Glases unabhängig macht. Durch 10-prozentige Salzsäure (Bromwasserstoff verhält sich ebenso) werden in 24 Stunden 2—3 % des vorhandenen SiH_4 zersetzt; auch in Quarzgefäßen: als wir zu dem Wasser, welches 11 Tage mit SiH_4 ohne nennenswerte Einwirkung gestanden hatte (s. oben, Versuch 1) soviel Salzsäure setzten, daß eine etwa 10-prozentige Säure entstand, wurden in 6 Tagen 20 % des SiH_4 zerstört.

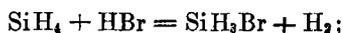
Versuche mit Si_2H_6 und Wasser führten zu ähnlichen Ergebnissen. Auch hier fand in Quarzgefäßen innerhalb mehrerer Tage keine nachweisbare Einwirkung statt, während 10-prozentige Salzsäure Zersetzung (in 24 Stunden etwa 4 %) hervorrief. Man darf wohl annehmen, daß sich auch die anderen Siliciumhydride ebenso verhalten werden. Vorläufig fehlte uns die Gelegenheit, dies experimentell zu prüfen.

Die langsame Hydrolyse der Siliciumwasserstoffe bei Abwesenheit von Alkali bzw. bei Gegenwart von Säure ist für manche analytischen Bestimmungen von Wert. So lassen sich z. B. die bei den weiterhin beschriebenen Untersuchungen vorkommenden Gemische der drei Gase SiH_4 , HBr und SiH_3Br durch einfaches Behandeln mit Wasser ziemlich genau analysieren: Beim Zusammenbringen mit Wasser wird HBr augenblicklich absorbiert, SiH_3Br sofort nach der Gleichung

¹⁾ Aus der Volumenzunahme ($\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$) berechnet.

$2\text{SiH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = (\text{SiH}_2)_2\text{O} + 2\text{HBr}$ ¹⁾ in das gleichfalls gasförmige Disiloxan verwandelt, dessen Volumen die Hälfte von demjenigen des vorher vorhandenen SiH_3Br beträgt. Im Lauf von 2—3 Stunden reagiert dann das Disiloxan mit dem Wasser praktisch vollständig unter Entwicklung des dreifachen Volumens Wasserstoff: $(\text{SiH}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2$, d. h. die Volumenzunahme in dieser Zeit ist gleich dem Volumen des ursprünglich vorhandenen SiH_3Br . Die Zersetzung des SiH_4 durch das Wasser während der wenigen Stunden kann praktisch vernachlässigt werden²⁾. Die Analyse gestaltet sich daher folgendermaßen. Man bringt das Analysengas (Volumen = a) mit Wasser zusammen, schüttelt kräftig durch und liest das verkleinerte Gasvolumen (b) sofort ab, läßt 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und mißt das nunmehr durch den Wasserstoff, welcher aus dem Disiloxan entstanden ist, vergrößerte Gasvolumen (c). Die nachträgliche schnelle Volumenzunahme (c—b) ist gleich dem Volumen des im analysierten Gas vorhanden gewesenen SiH_3Br . Der beim ersten Schütteln mit Wasser beobachtete Volumenrückgang, vermindert um die Hälfte des gefundenen SiH_3Br -Volumens, $a - b - \frac{c-b}{2}$, ergibt das Volumen des HBr . Dadurch ist auch das Volumen des SiH_4 bekannt. Kontrollanalysen bewiesen uns die Brauchbarkeit dieses Analysenverfahrens.

Den folgenden Versuchen liegt eine vom Standpunkt der Kohlenstoffchemie recht merkwürdig erscheinende Reaktion zu Grunde. SiH_4 reagiert nämlich mit Halogenwasserstoff-Gas, z. B. mit HBr , bei Anwesenheit von Halogenaluminium (AlCl_3 , AlBr_3), besonders beim Erwärmen, sehr glatt unter Bildung von Wasserstoff und Halogen-monosilanen:



Wir haben zunächst die Reaktion zwischen SiH_4 und HBr untersucht, weil die Eigenschaften der Monosilanbromide bereits bekannt sind³⁾, während man von den Chloriden SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 kaum etwas weiß. Als Katalysator benutzten wir AlBr_3 und nicht das ebenso wirksame AlCl_3 , um Komplikationen zu vermeiden, die durch das gleichzeitige Auftreten von Chlor- und Bromverbindungen entstehen konnten.

¹⁾ Vergl. B. 50, 1754 [1917].

²⁾ Sie kann übrigens nach längerer Beobachtung der dadurch bedingten langsamen Volumenvermehrung auch berücksichtigt werden.

³⁾ Vergl. unsere II Mitteilung über Siliciumwasserstoffe.

Bei Vorversuchen dienten uns die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Arbeitsweisen und Apparaturen (Fig. 2). SiH_4 war durch fraktionierte Destillation sorgfältig gereinigt; HBr durch Überleiten von Wasserstoff und Bromdampf über erwärmten Platinasbest dargestellt, mittels Anthracens von Brom befreit, durch Phosphorpentoxyd getrocknet, in flüssiger Luft kondensiert und ebenfalls fraktioniert; destilliert¹⁾ AlBr_3 wiederholt im Vakuum sublimiert. Für den einzelnen Versuch verwendeten wir rd. 15 ccm HBr und etwas mehr (um rd. 10 %) SiH_4 , so daß theoretisch günstige Bedingungen für die Bildung des Monobrom-monosilans gegeben waren. Das Gasgemisch wurde nach dem Erhitzen im Einschlußrohr (Dampfbad oder Aluminiumblock) in der Quecksilberwanne untersucht. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ergab sich im wesentlichen aus ihrem Verhalten gegenüber Wasser. Der augenblickliche Volumenrückgang bei der Einwirkung von Wasser gestattete bereits weitgehende Schlüsse: Er ist nämlich, wenn man das Volumen des angewandten HBr gleich 1 setzt (wie erwähnt, arbeiteten wir mit einem Überschuß an SiH_4),

1. = 1, wenn SiH_4 und HBr überhaupt nicht miteinander reagiert haben; HBr wird absorbiert, SiH_4 bleibt zunächst praktisch unverändert;
2. = $\frac{1}{2}$, wenn die Reaktion nach der Gleichung $\text{SiH}_4 + \text{HBr} = \text{SiH}_3\text{Br} + \text{H}_2$ verlaufen ist; SiH_3Br gibt (vergl. oben) mit Wasser sein halbes Volumen gasförmiges Disiloxan, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$;
3. = $\frac{1}{2}$ bei der Reaktion $\text{SiH}_4 + 2\text{HBr} = \text{SiH}_2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2$; SiH_2Br_2 geht mit Wasser in das feste polymere Prosiloxan, $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, über²⁾;
4. = $\frac{1}{3}$ bei der Reaktion $\text{SiH}_4 + 3\text{HBr} = \text{SiHBr}_3 + 3\text{H}_2$; auch SiHBr_3 gibt mit Wasser einen festen Körper, $[\text{SiH}(\text{O})\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}(\text{O})]_x$ ³⁾;
5. = $\frac{1}{4}$ bei der Reaktion $\text{SiH}_4 + 4\text{HBr} = \text{SiBr}_4 + 4\text{H}_2$; SiBr_4 wird durch Wasser in Kieselsäure verwandelt.

Ein weiteres analytisches Ergebnis erzielt man, wenn man die nachträgliche schnelle, d. h. die in 2—3 Stunden stattfindende Vermehrung des Gasvolumens beim Stehen mit Wasser mißt. Sie wird, wie oben auseinandergesetzt wurde, durch die Hydrolyse des Disiloxans veranlaßt und ist gleich dem Volumen des ursprünglich vorhandenen SiH_3Br .

Als Beispiel sei ein solcher Versuch beschrieben:

Angewandt: 15.7 ccm⁴⁾ SiH_4 + 14.1 ccm $\text{HBr} = 29.8$ ccm. Mit AlBr_3 2 Stunden auf 200° erhitzt. Als ein Ende des wieder erkalteten Einschluß-

¹⁾ Es wurde, da es Quecksilber langsam angriff, immer schnell verarbeitet.

²⁾ Vergl. B. 50, 1764 [1917]. ³⁾ Vergl. B. 50, 1770 [1917].

⁴⁾ Alle Gasvolumina in dieser Mitteilung sind auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduziert.

rohrs auf 0° abgekühlt wurde, trat ein geringes flüssiges Kondensat von höherbromierten Monosilanen auf. Daher blieb das Volumen der zur Analyse gelangenden gas- und dampfförmigen Reaktionsprodukte, 28.7 ccm, etwas (um 1.1 ccm) hinter dem ursprünglichen Gasvolumen zurück. Beim Schütteln mit Wasser erfolgte sofortiger Volumenrückgang auf 23.0 ccm. Volumenabnahme also: 5.7 ccm, d. i. 0.4 des HBr-Volumens. Die weitere Volumenablesung ergab

nach	1	1½	2	20 Stunden
	28.6	29.3	29.5	30.2 ccm.

Die »schnelle« Volumenzunahme war also 6.5 ccm, entsprechend 6.5 ccm SiH₃Br. Durch Kombination aller Beobachtungen konnte man schließen, daß etwas höchstbromiertes Monosilan (SiBr₄, SiHBr₃), viel SiH₂Br, auch viel SiH₂Br₂ entstanden und daß der Bromwasserstoff größtenteils verschwunden war.

Im übrigen seien die Ergebnisse der Vorversuche nur kurz zusammengefaßt:

SiH₄, ohne HBr mit AlBr₃ auf 200° erhitzt, verändert sich praktisch nicht.

SiH₄ und HBr, ohne Katalysator 2 Stunden auf 200° erhitzt, reagieren nicht.

SiH₄ und HBr, mit AlBr₃ 2 Stunden auf 200° erhitzt, reagieren sehr vollständig. Hauptreaktionsprodukte sind SiH₂Br und SiH₂Br₂. Spuren von AlBr₃ wirken genau so wie größere Mengen.

SiH₄ und HBr, mit AlBr₃ 2 Stunden auf 100° erhitzt, reagieren ähnlich wie bei 200°.

SiH₄ und HBr, mit AlBr₃ 2 Monate bei Zimmertemperatur (15—18°) aufgehoben, reagieren weitgehend. Es entsteht viel SiH₂Br, wenig höherbromiertes Monosilan.

Vollständigen Einblick in den Verlauf der Reaktion bot der folgende mit größeren Substanzmengen vorgenommene Versuch. Wegen der Apparatur und Arbeitsweise vergl. wieder die voranstehende Mitteilung (Fig. 3).

Im 700 ccm fassenden Reaktionsrohr, dessen Wandungen zuvor mit einer dünnen Schicht Aluminiumbromid durch Sublimation im Vakuum überzogen waren, wurden 207.0 ccm SiH₄ und 188.8 ccm HBr 3 Stunden lang auf 100° (Dampfbad) erhitzt. Beim Abkühlen erschien eine kleine Menge flüssiges Kondensat, eine Lösung von AlBr₃ in den höheren Monosilanbromiden. Den Rohrinhalt führten wir, soweit er flüchtig war, nach Abpumpen des Wasserstoffs (s. u.) mittels des »Vakuum-Rohröffners« (voranstehende Mitteilung, Fig. 4) in die Vakuumapparatur über und zerlegten ihn dort in der üblichen Weise durch fraktionierte Destillation in seine Bestandteile. Das Rohr wurde zuletzt etwas erwärmt; in ihm blieb nur AlBr₃ zurück.

Als Reaktionsprodukte kamen, nach abnehmender Flüchtigkeit geordnet, in Frage: H_2 , SiH_4 , HBr , SiH_3Br , SiH_2Br_2 , $SiHBr_3$, $SiBr_4$.

Fraktion 1, bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs abgepumpt: 196.3 ccm Wasserstoff mit etwas SiH_4 . Gehalt an letzterem durch Behandeln mit 30-prozentiger Natronlauge (13.9 ccm Gas gaben in 24 Stunden 14.7 ccm reinen Wasserstoff; Volumenzunahme: 0.8 ccm entsprechend $\frac{0.8}{3}$ ccm = 0.27 ccm SiH_4) zu 2 % bestimmt. Fraktion 1 bestand also aus 192.4 ccm Wasserstoff und 3.9 ccm SiH_4 .

Fraktion 2: 82.75 ccm praktisch reines SiH_4 , bei einer Badtemperatur von -125° in 1 Stunde abdestilliert; in einer weiteren Viertelstunde ging fast nichts mehr über. Analyse: 9.9 ccm Gas änderten, mit Wasser zusammengebracht, zunächst ihr Volumen nicht; die Flüssigkeit gab mit Silberlösung eine ganz leichte Trübung; das Gas enthielt also nur Spuren von HBr . I. 11.5 ccm, II. 8.9 ccm lieferten mit $NaOH$ in 24 Stunden I. 45.4, II. 35.0 ccm Wasserstoff; Volumenvermehrung: I. 1 : 3.95, II. 1 : 3.95, ber. für SiH_4 1 : 4.

Der nun im wesentlichen aus den Monosilanbromiden bestehende Rückstand wurde einer orientierenden Fraktionierung unterworfen:

Fraktion	Badtemp.	destilliert	Volumen d. Fraktion als Flüssigkeit ¹⁾	Tension bei	
1	-83°	10 Sek.	0.011 ccm	-83°	$10\frac{1}{2}$ mm
2	-83°	10 »	0.017 »	-83°	$10\frac{1}{2}$ »
3	-83°	10 »	0.011 »	-83°	$8\frac{1}{2}$ »
4—10	-83° bis -82°	je 10 »	zus. 0.072 »	-80°	7 »
11	-82°	20 »	0.009 »	-80°	$6\frac{1}{2}$ »
12	-82°	10 »	0.006 »	-80°	$6\frac{1}{2}$ »
13	-82°	15 Min.	0.019 »	-80°	5 »
14	-82°	15 »	0.009 »	-80°	$3\frac{1}{2}$ »
15	-71°	4 »	0.019 »	0°	149 »
16—19	-70°	je 2 »	zus. 0.056 »	0°	86—54 »
20—26	-70° bis -69°	je 2—4 »	zus. 0.103 »	0°	$52\frac{1}{2}$ »
27	-69°	4 »	0.024 »	0°	52 »
28	-69°	4 »	0.014 »	0°	$51\frac{1}{2}$ »
29	-69°	15 »	0.019 »	0°	$51\frac{1}{2}$ »
30	Zimmertemp.	—	0.028 »	0°	49 »

Diese Fraktionierung bewies, daß das Gemisch fast ganz aus SiH_3Br (Tension bei -80° 7 mm, bei 0° 71 mm) und SiH_2Br_2 (0° -Tension $52\frac{1}{2}$ mm²⁾) und zwar mit höherem Gehalt an letzterem be-

¹⁾ Die abgelesenen Volumina sind unter Zugrundelegung des beobachteten Gesamtvolumens korrigiert (vergl. B. 50, 1746 Anmerkung [1917]).

²⁾ B. 50, 1751 und 1752 [1917].

stand. Es konnte nur wenig HBr (kaum erhöhte Tensionen der Fraktionen 1—3; HBr hat bei -80° 420 mm Tension) und sehr kleine Mengen SiH_2Br_2 und SiBr_4 (kleiner Tensionsabfall bei den letzten Fraktionen 28—30; 0° -Tensionen von SiH_2Br_2 7 mm, von SiBr_4 2 mm) enthalten.

Das zunächst wieder vereinigte Bromidgemisch wurde nun erneut zur Isolierung von SiH_3Br und SiH_2Br_2 fraktioniert:

Fraktion 3, bei -82° in 15 Sekunden abdestilliert: 11.1 ccm Gas, aus HBr und SiH_3Br bestehend. Es lieferte mit 30-prozentiger Natronlauge 31.3 ccm Wasserstoff. SiH_3Br -Gehalt: $\frac{31.3}{3}$ ccm = 10.4 ccm. HBr-Gehalt: 0.7 ccm.

Fraktion 4, bei -82° in $1\frac{1}{2}$ Minuten abdestilliert: 41.3 ccm reines SiH_3Br . Die -80° -Tensionen wurden beim Durchfraktionieren zu $7-6\frac{1}{2}$ mm gefunden. 4.9 ccm Gas lieferten mit Natronlauge 14.7 ccm Wasserstoff; Volumenvermehrung: 1 : 3.0 (theoret. Wert).

Fraktion 5, bei -70° bis -67° in einer halben Stunde abdestilliert: 0.0625 g (im Abschmelzrohr gewogen) Mischung von SiH_3Br und SiH_2Br_2 . 0° -Tension $92\frac{1}{2}$ mm (SiH_3Br 710 mm, SiH_2Br_2 $52\frac{1}{2}$ mm). Hieraus berechnet sich unter der, natürlich ziemlich willkürlichen, Annahme, daß sich die Tensionen der Mischungen proportional dem prozentischen Gehalt ändern, der Anteil an SiH_3Br zu etwa $\frac{1}{16}$, d. i. 0.0038 g, an SiH_2Br_2 zu 0.0587 g.

Fraktion 6, der Rest: 0.5167 g ziemlich reines, nur kleine, weniger flüchtige Beimengungen enthaltendes (s. o.) SiH_2Br_2 . 0° -Tension $52\frac{1}{2}$ mm, entsprechend der Tension von reinem SiH_2Br_2 .

Im ganzen fanden wir (die ccm sind die Gasvolumina):

Fraktion 1: 192.4 ccm H_2 und 3.9 ccm SiH_4

» 2: 82.8 ccm SiH_4

» 3: 0.7 ccm HBr und 10.4 ccm SiH_3Br

» 4: 41.3 ccm SiH_3Br

» 5: 0.8 ccm (3.8 mg) SiH_3Br und 6.9 ccm (58.7 mg) SiH_2Br_2

» 6: 60.9 ccm (516.7 mg) SiH_2Br_2

zusammen: 192.4 ccm H_2 , 86.7 ccm SiH_4 , 0.7 ccm HBr, 52.5 ccm (260.6 mg) SiH_3Br , 67.8 ccm (575.4 mg) SiH_2Br_2 .

Damit ist der Verbleib der bei der Reaktion angewandten 207.0 ccm SiH_4 und 188.8 ccm HBr restlos nachgewiesen. Denn es wurden wiedergefunden vom SiH_4 : 86.7 ccm als unverändertes SiH_4 , 52.5 ccm als SiH_3Br , 67.8 ccm als SiH_2Br_2 , d. i. zusammen 207.0 ccm; vom HBr: 0.7 ccm als unverändertes HBr, 52.5 ccm als SiH_3Br , $2 \times 67.8 = 135.6$ ccm als SiH_2Br_2 , d. i. zusammen 188.8 ccm; bei beiden zufällig genau die Ausgangsmengen.

Die Bromierung des SiH_4 durch HBr bei Gegenwart von AlBr_3 verläuft, also praktisch quantitativ: HBr verschwindet dabei fast vollständig¹⁾. Merkwürdig ist die überwiegende Bildung des Dibrommonosilans unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen, während man auf Grund der angewandten Mengen SiH_4 und HBr Monobrommonosilan als Hauptprodukt erwarten sollte. Es muß wohl die Geschwindigkeit, mit welcher HBr auf das zunächst entstehende SiH_3Br einwirkt, besonders groß sein; denn daß sich etwa SiH_3Br nachträglich in SiH_2Br_2 und SiH_4 umwandelt, ist nach unseren Beobachtungen über die Beständigkeit des SiH_3Br ²⁾ wenig wahrscheinlich. Bei der früher beschriebenen Darstellung aus SiH_4 und Brom bildeten sich die Monosilanbromide in ganz anderen Verhältnissen³⁾. Damals entstanden SiH_3Br und SiH_2Br_2 im Molverhältnis 1:0.5, jetzt dagegen 1:1.3 (Gewichtsverhältnis 1:2.2). Für die praktische Darstellung von SiH_3Br und SiH_2Br_2 ist die neue Reaktion vorzuziehen; bei ihr gehen vom angewandten SiH_4 25 % in SiH_3Br und 33 % in SiH_2Br_2 über, Nebenprodukte treten kaum auf, der Überschuß an SiH_4 läßt sich fast ganz wiedergewinnen und -verwerten; bei der — experimentell umständlicheren — Bromierung mittels Brom werden 26 % SiH_4 in SiH_3Br , nur 13½ % in SiH_2Br_2 , dagegen noch über 15 % in wertloses SiHBr_3 und SiBr_4 übergeführt.

Angesichts der glatten Reaktion zwischen HBr und SiH_4 darf man annehmen, daß die Anwendung von Halogenwasserstoff bei Gegenwart von Halogenaluminium ein allgemein brauchbares Mittel zum Ersetzen des an Silicium gebundenen Wasserstoffs durch Halogen ist, während man hierfür bisher auf die meist allzu stürmisch verlaufende Einwirkung der freien Halogene angewiesen war. Die Lösung mancher neuen präparativen Aufgaben wird dadurch ermöglicht oder erleichtert werden, z. B. die Darstellung der Jodmonosilane, der für die Synthese wichtigen Halogensubstitutionsprodukte vieler anderer Siliciumhydride, die Halogenierung von organischen Siliciumabkömmlingen wie z. B. $\text{SiH}_3\text{.CH}_3$ ausschließlich am Silicium u. dgl. m.

Chlorwasserstoff reagiert mit SiH_4 ähnlich wie Bromwasserstoff, nur etwas langsamer. Wir benutzen diese Reaktion zur Gewinnung der bisher kaum bekannten Chloride SiH_4Cl und SiH_2Cl_2 .

¹⁾ Die 0.7 ccm Bromwasserstoff, die wir noch fanden, waren sicherlich zum Teil erst sekundär, aus den Bromiden und dem Wasser des Glases (vergl. B. 50, 1753 [1917]), entstanden.

²⁾ B. 50, 1752 [1917], ³⁾ B. 50, 1750 [1917].