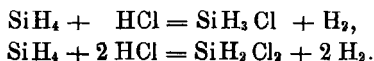


84. Alfred Stock und Carl Somieski: Siliciumwasserstoffe. VI. ¹⁾: Chlorierung und Methylierung des Monosilans.

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

(Eingegangen am 11. Februar 1919.)

Monosilan reagiert bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Chlorwasserstoff ähnlich wie mit Bromwasserstoff ²⁾, indem Wasserstoff durch Halogen ersetzt wird:



Die Reaktion verläuft etwas träger als beim Bromwasserstoff, aber leicht genug, um die glatte Darstellung des Mono- und Dichlor-monosilans zu ermöglichen. Diese beiden, für Synthesen wertvollen Verbindungen waren bisher so gut wie unbekannt; Besson und Fournier erwähnten sie flüchtig in einer Comptes-rendus-Mitteilung ³⁾ als Produkte der Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Silicium, ohne Analysen, mit recht verkehrten Siedepunkten.

Während HCl auf SiH₄ ohne Katalysator auch bei 200° nicht einwirkt, veranlassen selbst sehr kleine Mengen Aluminiumchlorid schon bei Zimmertemperatur eine langsame Reaktion, die sich durch Erwärmen auf 100° zu praktisch brauchbarer Geschwindigkeit steigern läßt. Ein Mol SiH₄ liefert mit einem Mol HCl überwiegend SiH₃Cl, mit zwei Moleen HCl vornehmlich SiH₂Cl₂. SiHCl₃ und SiCl₄, die anderweitig ohne Schwierigkeiten zu gewinnen sind, bilden sich auch bei HCl-Überschuß nur äußerst wenig.

Chlor-monosilan wurde aus SiH₄ (in etwa 10-proz. Überschuß), HCl und etwas Aluminiumchlorid durch 30-stündiges Erhitzen auf 100° dargestellt und nach dem Vakuum-Destillationsverfahren ⁴⁾ von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt. Etwa 6% des Chlorwasserstoffs entzogen sich der Reaktion; SiH₃Cl und SiH₂Cl₂ entstanden im Molverhältnis 4:1. Bei der entsprechenden Reaktion zwischen SiH₄ und HBr war der Verlauf ein wesentlich anderer ⁵⁾: dort bildete sich unter ähnlichen Versuchsbedingungen, also auch bei

¹⁾ I: B. 49, 111 [1916]; II, III, IV: B. 50, 1739, 1754, 1764 [1917]; V: B. 51, 989 [1918].

²⁾ Vergl. die V. Mitteilung. ³⁾ C. r. 148, 555 [1909].

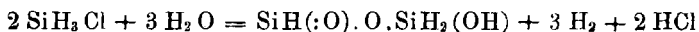
⁴⁾ B. 47, 154 [1914]; 50, 989 [1917]; 51, 983 [1918]. Wir benutzten auch bei diesen Untersuchungen durchweg die früher beschriebenen Arbeitsweisen und -geräte.

⁵⁾ B. 51, 995 [1918].

erheblichem SiH_4 -Überschuß, indem der Halogenwasserstoff restlos reagierte, weniger SiH_3Br als SiH_2Br_2 (Molverhältnis 3:4). Der hierin zum Ausdruck kommende Unterschied in den Affinitäten der beiden Halogene ist bemerkenswert.

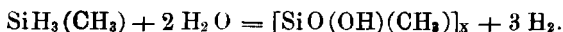
Das Mengenverhältnis, in welchem die einzelnen Chlorabkömmlinge des Monosilans erscheinen, wird durch Gleichgewichte und umkehrbare Reaktionen bedingt, wie daraus hervorging, daß beim Erwärmen einer Mischung von SiH_4 und SiH_2Cl_2 mit Aluminiumchlorid reichlich SiH_3Cl entstand.

SiH_3Cl , das sich leicht in ganz reinem Zustande isolieren ließ, ist ein nicht selbstentzündliches Gas. Schmp.: -118° ; Sdp.: $-30\frac{1}{2}^\circ$ (nach Besson und Fournier: »à quelques degrés audessous de 0° (vers -10°)«). Mit Wasser liefert es, wie SiH_3Br auch, augenblicklich Disiloxan, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, für dessen Darstellung es sich als Ausgangsmaterial empfiehlt. Längere Einwirkung von Wasser führt zu weitergehender Hydrolyse unter Wasserstoffentwicklung. Die Zersetzung verlangsamt sich, sobald das Anderthalbfache des ursprünglichen Gasvolumens an Wasserstoff entstanden ist. Offenbar bildet sich vorübergehend nach der Gleichung



1-Oxo-2-oxy-disiloxan¹⁾, bezw. ein Hydratations- oder Kondensationsprodukt dieser Verbindung. Derselbe Stoff scheint auch sonst, z. B. bei der Hydrolyse von SiH_2Cl_2 , leicht zu entstehen.

SiH_3Cl wurde durch Zinkmethyl in das bisher unbekannte Methyl-monosilan oder Monosilyl-methan, $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$, übergeführt. Wir ließen SiH_3Cl auf überschüssiges dampfförmiges Zinkmethyl in einem sehr geräumigen Gefäß, also bei kleiner Konzentration, einwirken. $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ entstand quantitativ, ohne Nebenprodukte, und war vom Zinkmethyl-Überschuß leicht durch Destillieren zu trennen. Es ist ein an der Luft nicht selbstentzündliches, fast geruchloses Gas vom Sdp. -57° und Schmp. $-156\frac{1}{2}^\circ$. Mit Sauerstoff gemengt, explodiert es beim Schütteln über Quecksilber. Von Wasser wird es bei Ausschluß von Alkali nicht merklich angegriffen. Alkalien zersetzen es langsam unter Entwicklung des dreifachen Volumens Wasserstoff, wohl nach der Gleichung:



Das Methyl-monosilan verlängert die kleine Reihe der bekannten »gleichmäßig-gemischten« Hydride, $\text{CH}_3(\text{NH}_2)$, $\text{CH}_3(\text{PH}_2)$, $\text{CH}_3(\text{AsH}_2)$, $\text{CH}_3(\text{OH})$, $\text{CH}_3(\text{SH})$, $\text{NH}_2(\text{OH})$, und stellt sich als Anfangsglied an

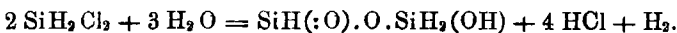
¹⁾ Wegen der Namengebung vergl. B. 50, 1769 [1917].

die Spitze der vielen bekannten Alkyl-monosilane, deren einfachste bisher $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ waren.

Unser Chlorierungsverfahren mittels HCl und Aluminiumchlorids gestattete, $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$, und zwar ausschließlich in der SiH_3 -Gruppe, zu chlorieren. Nach 24-stündigem Erwärmen gleicher Volumina $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ und HCl auf 100° war der Chlorwasserstoff fast ganz verschwunden; vom Wasserstoff abgesehen, bestand das Reaktionsprodukt zur Hälfte aus Methyl-chlor-monosilan, $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$, zu je einem Viertel aus $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$ und unverändertem $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$. Dies ist eine neue Bestätigung der Erfahrung, daß sich durch Halogenierung mit Halogenwasserstoff und Halogenaluminium gerade die sonst schwer zugänglichen niedrigen Halogensubstitutionsprodukte leicht gewinnen lassen. Durch mühsames fraktioniertes Destillieren wurde $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ (Schmp. -134° , Sdp. etwa $+7^\circ$) isoliert. Der Beweis, daß die Verbindung das Chlor an Silicium gebunden enthielt, war dadurch zu erbringen, daß wir das Halogen mittels Zinkmethyls durch Methyl ersetzten und dabei Dimethyl-monosilan, $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$, bekamen, welches mit einem aus SiH_2Cl_2 und Zinkmethyl erhaltenen Präparat identisch war.

Auch das Dichlor-methyl-monosilan, $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$, isolierten wir in annähernd reiner Form.

Dichlor-monosilan, SiH_2Cl_2 , erhielten wir 1. als Nebenprodukt bei der oben besprochenen Darstellung des SiH_2Cl , 2. durch Weiterchlorieren von SiH_2Cl mit HCl und Aluminiumchlorid, 3. durch Einwirkung von zwei Molen HCl auf 1 Mol SiH_4 bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Im letzteren Falle bestanden die Reaktionsprodukte nach 7-tägigem Erwärmen auf 100° überwiegend aus SiH_2Cl_2 , etwas SiH_3Cl und unverändertem HCl und sehr wenig SiHCl_3 . SiH_2Cl_2 schmilzt bei -122° , siedet bei $+8\frac{1}{2}^\circ$, ist besonders empfindlich gegen Feuchtigkeit und Fett und gibt mit Wasser zunächst Prosiloxan, $\text{SiH}_2(\text{:O})^1$, weiterhin vorübergehend wohl auch das schon oben als Hydrolyseprodukt des SiH_2Cl erwähnte 1-Oxo-2-oxy-disiloxan:



Durch erschöpfende Methylierung des SiH_2Cl_2 mit Zinkmethyl-Dampf stellten wir schließlich noch das Dimethyl-monosilan, $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$, dar. Es schmilzt bei -150° und siedet bei -20° . Mit Alkali entwickelt es sein doppeltes Volumen Wasserstoff, wohl nach der Gleichung:



¹⁾ Vergl. B. 50, 1764 [1917].

Das hierbei entstehende Dimethyl-prosiloxan löst sich in überschüssigem Alkali, wahrscheinlich zu $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{ONa})_2$; aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren eine ölige, allmählich teilweise erstarrende Abscheidung ausgefällt, die aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$ oder deren Kondensations- und Polymerisationsprodukten bestehen dürfte. Die Reaktionen entsprechen den von verschiedenen Forschern an den homologen Äthyl-, Phenyl- usw. -Verbindungen beobachteten Erscheinungen.

Die durch Tensionsmessungen kontrollierte fraktionierte Destillation im Hochvakuum bewährte sich auch bei diesen Arbeiten wieder als mikro-präparatives Präzisionsverfahren. Für die Untersuchungen dienten insgesamt nur 1300 ccm = 1.8 g SiH_4 -Gas als Ausgangsmaterial.

Eine Zusammenstellung der Schmelz- und Siedepunkte (für Atmosphärendruck) der hier behandelten und einiger verwandten Verbindungen schließe diese einleitende Übersicht ab:

	CH_4	SiH_4	C_2H_6	$\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$	Si_2H_6	C_3H_8	$\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$	Si_3H_8
Schmp.:	-184°	-185°	-171°	-156°	-132°	—	-150°	-117°
Sdp.:	-160°	-112°	- 89°	- 57°	- 15°	-45°	- 20°	+ 53°
	CH_2Cl	SiH_2Cl	CH_2Cl_2	SiH_2Cl_2	CHCl_3	SiHCl_3		
Schmp.:	-104°	-118°	- 97°	-122°	- 63°	-134°		
Sdp.:	- 21°	- 30°	+ 41°	+ 8°	+ 61°	+ 33°		
		CCl_4	SiCl_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$			
Schmp.:		- 23°	- 69°	-141°	-134°			
Sdp.:		+ 77°	+ 57°	+ 12°	ca. + 7°			

Auch hier fällt, ähnlich wie bei den Bromverbindungen¹⁾, auf, daß die Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor die Schmelz- und Siedepunkte bei den Siliciumabkömmlingen durchweg viel weniger erhöht als bei den Kohlenstoffverbindungen. SiH_2Cl_2 schmilzt niedriger als SiH_2Cl , während SiH_2Br_2 wesentlich höher schmilzt (bei -70°) als SiH_2Br (-94°); vielleicht besteht ein innerer Zusammenhang zwischen diesem Unterschiede und der — bei der Darstellung der Halogenverbindungen aus SiH_4 deutlich zum Ausdruck kommenden — verschiedenen Neigung zur Bildung der Mono- und Dichloride bzw. -bromide. Die Vergleichung der Schmelzpunkte derartiger Reihen verwandter Stoffe darf tieferes Interesse beanspruchen, da ein allerdings in seinen Gesetzmäßigkeiten bisher noch nicht erkannter

¹⁾ Vergl. B. 50, 1753 [1917].

Zusammenhang zwischen der Affinitätsabsättigung innerhalb des Moleküls und dem Schmelzpunkt zu vermuten ist¹⁾.

Experimenteller Teil.

1. Qualitative Versuche über die Reaktion zwischen SiH_4 und HCl .

Wir ließen etwa gleiche Volumina (je 10–15 ccm) SiH_4 und HCl , und zwar SiH_4 in einigem Überschuß, unter verschiedenen Bedingungen aufeinander einwirken. Als wesentliche Reaktionsprodukte traten dabei neben Wasserstoff und unveränderten Resten der Ausgangsstoffe nur SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 auf. Ob und wie weit bei dem einzelnen Versuch SiH_4 und HCl reagiert hatten, konnte man annähernd feststellen, indem man das Gas (dessen Volumen sich bei der Reaktion nicht änderte) über Quecksilber mit Wasser zusammenbrachte und die sofortige Volumenverminderung (V.-M.) bestimmte. Diese ist, wenn das Volumen des angewendeten $\text{HCl} = 1$ gesetzt wird²⁾,

= 1, wenn keine Reaktion stattgefunden hat: HCl wird absorbiert, SiH_4 nicht verändert;

= $\frac{1}{2}$, wenn sich SiH_3Cl nach $\text{SiH}_4 + \text{HCl} = \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{H}_2$ gebildet hat: das gasförmige SiH_3Cl gibt mit Wasser sein halbes Volumen ebenfalls gasförmiges Disiloxan, $(\text{SiH}_2)_2\text{O}$ ³⁾;

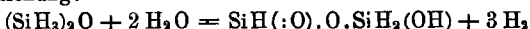
= $\frac{1}{2}$, wenn SiH_2Cl_2 nach $\text{SiH}_4 + 2 \text{HCl} = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2$ entstanden ist: das gasförmige SiH_2Cl_2 wird von Wasser unter Bildung von nichtflüchtigem Prosiloxan, $[\text{SiH}_2(\text{:O})]_x$ ⁴⁾, aufgenommen.

Wie weiter unten (Abschnitt 8) gezeigt werden soll, ändert sich das Bild etwas, sobald Gemische von SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 mit Wasser behandelt werden. Da aber hier SiH_3Cl im Reaktionsgas sehr überwog, erlaubte die einfache Probe eine genügende Beurteilung des Reaktionsverlaufes.

¹⁾ Ähnlich anzunehmende Beziehungen zwischen Affinitätsverhältnissen und Flüchtigkeit dürften in den Siedepunkten weniger deutlich zum Ausdruck kommen, da diese auf einen willkürlich gewählten Druck (760 mm) bezogen werden.

²⁾ Weil SiH_4 ja im Überschuß zugegen war.

³⁾ Dieses beginnt alsbald, sich unter Wasserstoff-Entwicklung zunächst nach der Gleichung:



zu zersetzen. In der V. Mitteilung (B. 51, 991 [1918]) war die Gleichung fehlerhaft wiedergegeben.

⁴⁾ Auch dieses zersetzt sich alsbald unter Wasserstoff-Entwicklung.

Die Versuche mit SiH_4 und HCl wurden im übrigen wie die früheren über die Einwirkung von HBr auf SiH_4 ausgeführt ¹⁾.

Ohne Katalysator, auch nach zweistündigem Erhitzen auf 200° : V.-M. = 1, d. h. keine erkennbare Reaktion. Auch unter der Einwirkung ultravioletter Strahlung (SiH_4 - HCl -Gemisch im Quarzrohr, 5 cm von der Quarz-Quecksilberbogenlampe entfernt, 4 Stunden bestrahlt) fand keine nennenswerte Reaktion statt. Bei einem entsprechenden, 7 Stunden fortgesetzten Versuch mit SiH_4 allein erfolgte eine geringfügige Zersetzung des Gases: geringe bräunlichgelbe Abscheidung auf dem absperrenden Quecksilber; dünner, vielfach unsichtbarer, erst beim Behandeln mit Natronlauge an der Wasserstoffentwicklung zu erkennender Beschlag auf der ganzen Gefäßfläche; nach der Bestrahlung etwa 2 Vol.-Proz. Wasserstoff im SiH_4 .

Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vollzieht sich die Reaktion langsam schon bei Zimmertemperatur, wobei es keinen Unterschied macht, ob sich im Reaktionsgefäß nur ein begrenzter, ganz dünner Hauch oder eine erhebliche Menge Aluminiumchlorid befindet:

Temperatur	Dauer der Einwirkung	V.-M.	Umsetzungsgrad, bezogen auf den Endzustand
Zimmertemperatur	11 Wochen	0.62	etwa 75 %
"	9 Monate	0.55	" 90 "
100°	2 Stunden	0.87	" 25 "
100°	6 "	0.69	" 60 "
100°	24 "	0.56	" 90 "
150°	2 "	0.50	" 100 "
200°	einige Minuten	0.57	" 95 "
200°	2 Stunden	0.50	" 100 "
200°	6 "	0.50	" 100 "
200°	48 "	0.49	" 100 "

Bei 200° geht die Reaktion also schon in wenigen Stunden praktisch zu Ende; längeres Erhitzen scheint keine weitere Änderung zu bewirken.

2. Chlorierung des SiH_4 und Darstellung von SiH_3Cl .

Für die Darstellung von SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 wählten wir 100° als Reaktionstemperatur, weil sich diese auch bei großen Reaktionsgefäßen durch Wasserdampf mühelos erzielen läßt. Wo passende Einrichtungen vorhanden sind, wird man vielleicht zweckmäßig auf 200° erwärmen.

¹⁾ Vergl. B. 51, 984 [1918].

Apparatur und Arbeitsweise entsprachen den früher beschriebenen¹⁾. Da es uns zunächst auf die Darstellung von SiH_2Cl ankam, verwendeten wir einen kleinen Überschuß von SiH_4 .

I. 208.7 ccm SiH_4 ²⁾ und 189.6 ccm HCl (d. i. 10.1 % SiH_4 -Überschuß) wurden mit AlCl_3 10 Stunden auf 100° erhitzt. Die Reaktionsprodukte bestanden aus 111.1 ccm Wasserstoff, 101.0 ccm unverändertem SiH_4 , 78.9 ccm unverändertem HCl, 102.9 ccm SiH_2Cl und 3.9 ccm SiH_2Cl_2 (Summe: 397.8 ccm; angewendet waren 398.4 ccm). Molekulares Verhältnis $\text{SiH}_2\text{Cl}:\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 1:0.04$.

Ausbeute an SiH_2Cl , bezogen auf angew. HCl: 54 %, auf angew. SiH_4 : 49 %; Ausbeute an $\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$, bezogen auf angew. HCl: 58 %, auf angew. SiH_4 : 52 %.

Der Anteil vom angewendeten SiH_4 und HCl, welcher hier reagiert hatte, war geringer, als man es nach den Vorversuchen erwarten konnte. Offenbar erklärte sich der Unterschied dadurch, daß bei den Vorversuchen weniger Substanz und kleinere Gefäße benutzt worden waren und daß der Ablauf der Reaktion, weil sich diese an der Gefäßwandung abspielt, vom Verhältnis »Gasvolumen: Gefäßfläche« abhängt. Bei den weiteren Darstellungen verlängerten wir die Erhitzungsdauer und erhielten dadurch größere Ausbeuten.

II. 264.9 ccm SiH_4 und 242.9 ccm HCl (9 % SiH_4 -Überschuß) mit AlCl_3 30 Stunden auf 100° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden folgendermaßen verarbeitet:

Nach Kondensation mit flüssiger Luft abgepumpt: 233.3 ccm Gas, bestehend aus 231.0 ccm Wasserstoff und 2.3 ccm SiH_4 (Analyse durch Behandeln mit 30-proz. Natronlauge). Bei -136° bis -133° in 15 Minuten als flüchtigster Anteil abdestilliert³⁾ und abgepumpt: 87.2 ccm Gas, bestehend aus 71.8 ccm SiH_4 ⁴⁾, 13.8 ccm HCl, 1.6 ccm SiH_2Cl (Analyse durch Behandeln mit Wasser und Natronlauge). Fraktionierung des Restes (Volumen in Gasform: 189.5 ccm, als Flüssigkeit: 0.54 ccm):

¹⁾ B. 51, 985, 993 [1918].

²⁾ Alle Gasvolumina sind auf 0° , 760 mm und, wo notwendig, auf Trockenheit reduziert.

³⁾ Für Kühlbäder bis -140° hinab eignet sich ein Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Äther.

⁴⁾ Das unveränderte SiH_4 wurde nach Behandeln mit Wasser, Kondensieren mit flüssiger Luft und fraktioniertem Destillieren wieder verwendet.

Fraktion	Badtemperatur	destilliert	Volumen der Fraktion als Flüssigkeit	Tension bei -60°
1	-130 bis -124°	45 Min.	0.015 ccm	184 mm
2	-123°	2 »	0.015 »	179 »
3—8	-122 bis -121°	zus. 25 Min.	zus. 0.16 »	176 $\frac{1}{2}$ »
9	-119°	8 Min.	0.07 »	171 »
10	-122°	7 »	0.025 »	170 $\frac{1}{2}$ »
11	-119°	10 »	0.024 »	152 $\frac{1}{2}$ »
12	-116°	10 »	0.024 »	104 »
13	-109°	5 »	0.016 »	44 $\frac{1}{2}$ »
14	-105°	5 »	0.04 »	27 »
15	-102°	5 »	0.04 »	22 »
16	-100°	5 »	0.04 »	22 »
17	Zimmertemp.	— »	0.025 »	9 »

Dieser Rest war fast HCl-frei (niedrige Tension der ersten Fraktionen). Fraktionen 1—10 (0.335 ccm) bestanden aus praktisch reinem SiH_2Cl (-60° -Tension: 17 $\frac{1}{2}$ cm), Fraktionen 11—13 (0.06 ccm) aus einem Gemisch von SiH_2Cl und SiH_2Cl_2 , Fraktionen 14—17 (0.145 ccm) überwiegend aus SiH_2Cl_2 (-60° -Tension: 22 mm). Weniger flüchtige Verbindungen (SiHCl_3 , SiCl_4) waren nur in sehr kleiner Menge vorhanden.

Nach dem Ergebnis dieser Fraktionierung setzte sich die Substanz zu etwa $\frac{3}{4}$ aus SiH_2Cl , zu $\frac{1}{4}$ aus SiH_2Cl_2 zusammen. Damit stimmte folgende Berechnung befriedigend überein: Angewendet: 242.9 ccm HCl. Hiervon wiedergefunden: als unverändertes HCl: 13.8 ccm, als SiH_2Cl im Vorlauf: 1.6 ccm, zusammen 15.4 ccm. Das Chlor der übrigen 227.5 ccm HCl befand sich in den 189.5 ccm SiH_2Cl - SiH_2Cl_2 -Gemisch¹⁾. Der Gehalt des letzteren an SiH_2Cl_2 berechnet sich zu $(227.5 - 189.5 =) 38.0$ ccm SiH_2Cl_2 und 151.5 ccm SiH_2Cl . Insgesamt waren also aus 264.9 ccm SiH_4 und 242.9 ccm HCl (Summe: 508 ccm) erhalten worden: 231 ccm Wasserstoff, 74 ccm unverändertes SiH_4 , 14 ccm unverändertes HCl, 153 ccm SiH_2Cl , 38 ccm SiH_2Cl_2 (Summe: 510 ccm). Molekulares Verhältnis $\text{SiH}_2\text{Cl}:\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 1:0.25$.

Ausbeute an SiH_2Cl , bezogen auf angew. HCl: 63 %, auf angew. SiH_4 : 58 %; an $\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$, bezogen auf angew. HCl: 94 %, auf angew. SiH_4 : 72 %.

Gegenüber Darstellung I war hier durch das längere Erhitzen der SiH_4 -HCl-Mischung also bewirkt worden, daß der Chlorwasserstoff fast vollständig (bis auf 6 %) reagiert hatte, daß die Ausbeute an SiH_2Cl von 54 % auf 63 % (bezogen auf angewendetes HCl) gestiegen war und daß sich mehr SiH_2Cl_2 gebildet hatte.

¹⁾ Von den kleinen Mengen höherer Chloride sei hier abgesehen.

Darstellung II wurde mit ähnlichen Substanzmengen noch zweimal wiederholt. Wir vereinigten alle Reaktionsprodukte, nachdem jedesmal zunächst der Wasserstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft und der $\text{SiH}_4\text{-HCl}$ -Vorlauf durch 10 Minuten langes Abdestillieren bei -135° entfernt waren, und isolierten daraus erst SiH_3Cl , später aus dem Rückstand auch SiH_2Cl_2 . Insgesamt haben wir hierbei 1041 ccm SiH_4 und 939 ccm HCl verarbeitet.

Aus dem Chloridgemisch destillierten wir bei -118° bis -115° in drei Stunden ein Roh- SiH_3Cl heraus¹⁾, das schon praktisch rein war. Durch nochmalige sorgfältige fraktionierte Destillation bei -122° bis -110° ließ es sich ohne Schwierigkeit so weit reinigen, daß es in allen Fraktionen genau gleiche Tension besaß. Dieses Präparat (488 ccm)²⁾ wurde für die Bestimmung der

Eigenschaften des reinen SiH_3Cl

verwendet.

Analyse: SiH_3Cl zersetzt sich mit Alkalilauge schnell nach der Gleichung $\text{SiH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{HCl} + 3\text{H}_2$. Wir erhielten aus I. 19.47 ccm, II. 18.17 ccm SiH_3Cl mit 5-proz. Natronlauge I. 58.1 ccm, II. 55.1 ccm reinen Wasserstoff; Volumenvermehrung I. 1 : 2.98, II. 1 : 2.98 (berechnet 1 : 3).

Cl-Bestimmung. 18.48 ccm = 55.05 mg SiH_3Cl mit halogenfreier Natronlauge zersetzt usw. Gefunden 0.1200 g AgCl entsprechend 0.0298 g Cl (ber. 0.0292 g Cl).

Si-Bestimmung. 19.47 ccm = 58.0 mg SiH_3Cl mit Natronlauge zersetzt; Lösung in Platinschale mit frisch destillierter Salzsäure angesäuert usw. Gefunden 0.0531 g SiO_2 , entsprechend 0.0249 g Si (ber. 0.0246 g Si).

Gasdichte. * 1269.0 ccm (15.5° ; 308 mm) = 488.3 ccm (0° ; 760 mm) wogen 1.4767 g, 1 ccm 3.033 mg (ber. 2.979 mg). Dichte: 33.7 (ber. 33.2).

Zur Wägung des Gases diente der hier abgebildete, etwa 500 ccm fassende Kolben (Figur 1). Schliff A verband ihn mit der großen Vakuumapparatur. Das SiH_3Cl wurde im Ansatzrohr B mit flüssiger Luft kondensiert, nach Schließen des Hahnes C, Abnehmen und Umdrehen des Kolbens vergast usw., wobei einige Tropfen Quecksilber aus dem Säckchen D in das zum Hahn führende Rohr flossen und verhinderten, daß das SiH_3Cl bei der Wägung mit Fett in Berührung stand. Nach Beendigung der Wägung wurde des SiH_3Cl wieder in B kondensiert und in die Vakuumapparatur zurückgebracht.

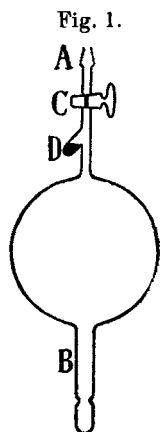


Fig. 1.

¹⁾ Weiterverarbeitung des SiH_2Cl_2 -haltigen Rückstandes: Abschnitt 7.

²⁾ D. s. 52 % des angewendeten HCl . Im SiH_2Cl_2 -haltigen Chlorid-Rest war noch SiH_3Cl zurückgeblieben. Hier kam es uns mehr auf die Reinheit des SiH_3Cl als auf die Ausbeute an.

Dichte als Flüssigkeit bei -113° : 1.145.

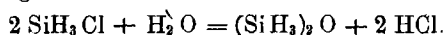
Schmelzpunkt (an zwei Fraktionen des Präparates bestimmt): scharf bei I. -118.0° , II. -118.2° .

Tensionen (bei zwei Fraktionen genau übereinstimmend):

—125.3	—119.0	—114.1	—109.8	—104.7	—99.5	—95.0	—90.0 ^o
0.5	1	1.7	3	5	8½	14	22 mm
— 85.0	— 80.0	— 75.0	— 70.0	— 65.0	—60.2	—55.0	—50.6 ^o
35	48	68½	95	131	173	231	299 mm
— 45.0	— 40.0	— 35.0	— 30.3 ^o				
385	488	615	763 mm.				

SiH_3Cl siedet unter 760 mm Druck bei -30° . Es ist ein farbloses, an der Luft nicht selbstentzündliches Gas, welches zunächst SiH_4 -ähnlich, doch etwas weniger dumpf, dann stechend nach Salzsäure riecht. Bei niedriger Temperatur bildet es eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Auch in Sauerstoff entzündet es sich unter gewöhnlichen Umständen nicht. Als wir aber zur Ausführung einer Analyse 5 ccm SiH_3Cl mit 15 ccm Sauerstoff über Quecksilber unter Schütteln mischten, erfolgte eine so heftige, von heller bläulicher Lichterscheinung begleitete Explosion, daß das 2½ mm starke Jenaer Rohr zertrümmert wurde¹⁾.

SiH_3Cl hält sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit und Fett unverändert. Gegen Wasser ist es sehr empfindlich. Es bildet damit unter Erwärmung zunächst Disiloxan, $\text{SiH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_3$:



Wendet man für die Reaktion nur wenige Tropfen Wasser an, so geht das Volumen, wie es die Gleichung verlangt, genau auf die Hälfte zurück: 8.54 ccm SiH_3Cl verringerten ihr Volumen auf 4.22 ccm (1:0.49). Bei Berührung mit mehr Wasser wird das Gasvolumen zunächst kleiner: 11.12 ccm SiH_3Cl gaben, mit 2 ccm Wasser geschüttelt, 4.53 ccm (1:0.41). Immer setzt nach kurzer Zeit eine ziemlich kräftige Wasserstoffentwicklung ein, im zweiten Falle auch in der Flüssigkeit; etwas später beginnt die Abscheidung wasserunlöslicher Kondensationsprodukte. Offenbar geht die Umwandlung von SiH_3Cl in $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ nur mit wenig Wasser glatt; bei Anwendung einer größeren Wassermenge treten Nebenreaktionen auf, indem vermutlich vorübergehend gebildetes $\text{SiH}_2(\text{OH})$, anstatt sich zu $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$

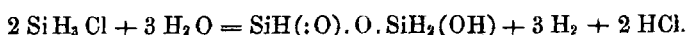
¹⁾ Ähnliches ist gelegentlich auch bei anderen, gemeinbin nicht als selbstentzündlich geltenden Gasen, z. B. bei PH_3 , zu beobachten. Vielleicht sind dabei örtliche, durch das Schütteln des Quecksilbers verursachte Verdichtungen des Gases von Einfluß. Funkenbildung durch Reibungselektrizität kommt kaum in Frage, da gewisse Gasgemische, z. B. Knallgas, so niemals zu entzünden sind.

zu kondensieren, vom Wasser aufgenommen und unter Wasserstoffentwicklung anderweitig zersetzt wird¹⁾.

Bei längerem Stehen der Reaktionsprodukte mit Wasser schreiten Hydrolyse und Kondensation allmählich weiter vor, wobei deutlich Stufen zu erkennen sind; z. B. betrug das Volumen des (nach einiger Zeit fast nur aus Wasserstoff bestehenden) Gases:

anfangs	nach Zugeben des Wassers	nach 1/2	1	1 1/2	3	4 1/2	19 Stunden
6.15	2.89	5.63	7.76	9.15	9.21	9.21	9.40 ccm

Die Zersetzung verlangsamt sich stark, sobald etwa 1 1/2 mal so viel Wasserstoff entstanden ist, wie das ursprüngliche SiH₃Cl-Volumen betrug. Dies deutet auf vorübergehendes Auftreten des 1-Oxo-2-oxy-disiloxans hin:



Nach zwei Monaten entspricht die Volumenzunahme (ungefähr 1:2) der Bildung von 1,2-Dioxo-disiloxan, [SiH(:O)]₂O. Wahrscheinlich bilden sich aber nicht die monomeren Disiloxanabkömmlinge, sondern Polymerisationsprodukte.

Für die praktische Darstellung des (SiH₃)₂O, welches wir früher aus SiH₃Br und Wasser gewannen²⁾, wird man künftig besser von dem leichter zugänglichen SiH₃Cl ausgehen. Dabei dürfte es sich nach den obigen Erfahrungen empfehlen, SiH₃Cl zunächst mit sehr wenig Wasser zu zersetzen und dann erst das rohe (SiH₃)₂O durch intensives schnelles Waschen mit etwas größeren Mengen möglichst kalten Wassers von den Resten der Chlorverbindung zu befreien.

3. Methylierung des SiH₃Cl mittels Zinkmethyls zu SiH₃(CH₃).

Zinkmethyl wurde durch fraktionierte Destillation in der Vakuumapparatur bis zu einheitlicher Tension (123 mm bei 0°) gereinigt. Das käufliche Präparat enthielt außer Methan eine Verunreinigung, welche mit Quecksilber unter Bildung einer weißen, sich beim Erwärmen zersetzenden Verbindung reagierte. Durch kurzes Schütteln mit Quecksilber war diese Verunreinigung zu entfernen. Der infolge der großen Wasserempfindlichkeit des Zinkmethyls immer

¹⁾ Entsprechende Beobachtungen machten wir bei der Einwirkung von Wasser auf SiH₃Br (III. Mitteilung).

²⁾ B. 50, 1754 [1917].

vorhandene¹⁾ CH₄-Gehalt erschwert die Behandlung des Zinkmethyls in der Vakuumapparatur in unangenehmer Weise, weil sich CH₄ mit flüssiger Luft nicht vollständig kondensieren läßt und dadurch die Erreichung des für das ungestörte Hin- und Herdestillieren notwendigen Vakuums hindert. Zinkmethyl, aus welchem das CH₄ durch Abdestillieren und Abpumpen bei - 80° vollständig beseitigt ist, läßt sich einige Zeit gut in der Vakuumapparatur handhaben, wird aber durch die Berührung mit dem Glase bald wieder CH₄-haltig. Als Schmelzpunkt des reinen Zn(CH₃)₂ fanden wir bei verschiedenen Fraktionen - 42.2° und - 42.5° (in der Literatur angegeben: - 40°)²⁾.

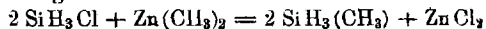
Bei einem Vorversuch im Rohr über Quecksilber reagierte SiH₃Cl (8 ccm) mit Zinkmethyl (1/2 ccm) sehr glatt unter schwacher Erwärmung und Bildung von Zinkchlorid, welches sich im überschüssigen Zinkmethyl auflöste. Das Gasvolumen hatte sich (bei Abrechnung des Zn(CH₃)₂-Dampfes) nur um wenige Hundertstel verringert; das entstandene SiH₃(CH₃) löste sich also nicht nennenswert im flüssigen Zinkmethyl auf.*

Zur Darstellung von SiH₃(CH₃) in größerem Maßstabe brachten wir 200.9 ccm = 0.5983 g reinstes SiH₃Cl mit etwa dem Dreifachen der theoretischen Menge Zn(CH₃)₂-Dampf³⁾ bei Zimmertemperatur in einem 2 l fassenden, an der Vakuumapparatur sitzenden Kolben zur Reaktion. Apparatur und Arbeitsweise entsprachen fast ganz den später bei der Methylierung des SiH₂Cl(CH₃) benutzten (vergl. Abschnitt 5). Hier fiel nur die Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser fort. Die Reaktionsgase, aus denen sich sofort Zinkchlorid als Beschlag an den Gefäßwänden und als Nebel ausgeschieden hatte, wurden nach einstündigem Stehen mittels flüssiger Luft kondensiert. Nach dem Fortpumpen von etwa 1 1/2 ccm nicht kondensierten Methans destillierten wir aus dem Kondensat bei - 125° in 1/2 Stunde das SiH₃(CH₃) heraus. Was zurückblieb, hatte die 0°-Tension 127 mm und war fast reines Zn(CH₃)₂ (0°-Tension: 123 mm). Das abdestillierte SiH₃(CH₃) erwies sich beim Durchfraktionieren als genügend rein (alle Fraktionen hatten bei - 86°

1) Ein CH₄-frei gemachtes Präparat enthält z. B. wieder Spuren Methan, sobald es einen Tag in einem zugeschmolzenen Glasgefäß aufbewahrt worden ist. Mit Kautschuk entwickelt Zinkmethyl große Mengen CH₄.

2) Haase, B. 26, 1053 [1893].

3) Abgemessen wurden 1.1 ccm (flüssig) = 1.52 g Zinkmethyl (D = 1.38). Nach der Gleichung



waren 0.535 g = 0.39 ccm Zinkmethyl erforderlich.

167—165 mm Tension; nur bei den letzten Tröpfchen sanken die Tensionen um einige mm) und wurde ohne weiteres zur Untersuchung verwendet. Ausbeute: 191.6 ccm; Theorie: 200.9 ccm (Volumen des angewendeten SiH_3Cl). Die fehlenden 9 ccm waren von dem überschüssigen Zinkmethyl festgehalten worden. Bei Wiederholung der Darstellung würde es sich empfehlen, einen kleineren Zinkmethyl-Überschuß anzuwenden.

$\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$, Methyl-monosilan oder Monosilyl-Methan. An der Formel ist nach der Darstellung der Substanz und nach den unten beschriebenen analytischen Versuchen (Zersetzen mit Natronlauge, Verpuffen mit Sauerstoff) nicht zu zweifeln.

Gasdichte. 1262.4 ccm (14° , 122 mm) = 192.8 ccm (0° , 760 mm) wogen 0.3994 g, 1 ccm 2.076 mg (ber. 2.068 mg). Dichte: 23.10 (ber. 23.01).

Dichte als Flüssigkeit beim Sdp. (-57°): 0.62.

Schmelzpunkt (an zwei Fraktionen des Präparates bestimmt):
I. — 156.5° , II. — 156.4° .

Tensionen (bei zwei Fraktionen, praktisch übereinstimmend):

— 130.5	— 125.3	— 120.2	— 115.0	— 109.8	— 104.6	— 99.5	— 95.0 ^o
4	7	11 $\frac{1}{2}$	18 $\frac{1}{2}$	29	43	63	91 mm
— 90.0	— 85.0	— 80.0	— 74.7	— 69.5	— 64.3	— 59.0	— 56.9 ^o
127	177	241	321	418	540	690	760 mm.

$\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ siedet unter 760 mm Druck bei -57° . Es ist ein farbloses, sehr schwach SiH_4 -artig riechendes, in Luft und Sauerstoff nicht selbstentzündliches¹⁾ Gas, bei niedriger Temperatur eine leichtbewegliche, schwach lichtbrechende Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt. Aus dem Gase bilden sich beim Abkühlen lange Krystallnadeln.

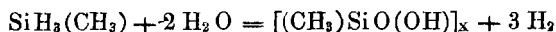
Die Substanz ist sehr beständig. Sie zersetzt sich nicht merklich bei langem Aufbewahren und wird erst bei starkem Erwärmen zerstört. 3.7 ccm gaben, über Quecksilber eine Stunde bis zum Rotglühen des Rohrendes erhitzt, neben gelben und bräunlichen festen Ausscheidungen 8.4 ccm Gas (Volumenvermehrung 1:2.3). Dieses bestand nach der Analyse (Verpuffung mit Sauerstoff, Behandlung mit Natronlauge usw.) aus 6.3 ccm Wasserstoff, 0.3 ccm SiH_4 und 1.8 ccm CH_4 (vielleicht mit noch anderen Kohlenwasserstoffen). — Aus 4.33 ccm $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ entstanden bei einstündigem Funken graubraune, feste Stoffe und 12.1 ccm reiner Wasserstoff (Vol.-Verm. 1:2.8); augenscheinlich bildeten sich hierbei kleine Mengen von nichtflüchtigen Siliciumwasserstoffen, vielleicht auch von Kohlenwasserstoffen.

¹⁾ Beim Schütteln mit Sauerstoff über Quecksilber erfolgt auch hier Explosion.

2.8 ccm wurden, mit 30.1 ccm Sauerstoff gemischt, durch den elektrischen Funken zur Verpuffung gebracht. Volumen danach: 23.2 ccm; Volumentrückgang: 9.7 ccm (berechnet nach $2 \text{ SiH}_3(\text{CH}_3) + 7 \text{ O}_2 = 2 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$: 9.7 ccm). Das Restgas enthielt 2.9 ccm CO_2 (berechnet: 2.8 ccm).

Durch Wasser wird $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ nicht merklich gelöst und auch nicht angegriffen, solange kein Alkali und kein alkalihaltiges Glas zugegen ist. Es ist nicht weniger alkaliempfindlich als SiH_4 ¹⁾. 5.25 ccm änderten, in einem Rohr aus Jenaer Glas mit 1 ccm Wasser zusammengebracht, ihr Volumen in einer Woche nicht. Das Volumen von 6.32 ccm, die ebenfalls in Jenaer Glas mit Wasser in Berührung standen, wobei aber einige Splitterchen einer aus gewöhnlichem Glas bestehenden Pipette über das absperrende Quecksilber geraten waren, stieg in 2 Tagen auf 6.9 ccm, in 16 Tagen auf 7.7 ccm.

Alkalilauge zersetzt $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ nach der Gleichung:



unter Bildung des dreifachen Volumens Wasserstoff und einer Lösung, die das Alkalisalz des Methyl-oxy-oxo-monosilans, $(\text{CH}_3)\text{SiO}(\text{OH})$, oder eines Polymeren dieser Verbindung enthalten dürfte. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich nicht Kieselsäure, sondern offenbar $[(\text{CH}_3)\text{SiO}(\text{OH})]_x$ aus. Darum ergab die gewichtsanalytische Si-Bestimmung der üblichen Art kein befriedigendes Resultat²⁾. Die Geschwindigkeit, mit welcher Alkalilauge hydrolysiert, erfährt eine deutliche Abnahme, wenn im SiH_4 ein H-Atom durch CH_3 ersetzt ist; z. B. hydrolysiert 30-proz. Natronlauge SiH_4 bei Zimmertemperatur praktisch vollständig schon in zwei Stunden, $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ dagegen erst in wesentlich längerer Zeit: 9.62 ccm $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ vergrößerten, mit 2 ccm 30-proz. Natronlauge zusammengebracht, ihr Volumen nach:

1	18	21	22	Stunden
auf 17.8	27.4	28.75	28.75	ccm.

Die schließliche Volumenvermehrung, 1:2.99, entsprach der theoretischen (1:3).

4. Chlorierung des $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ und Darstellung von $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$.

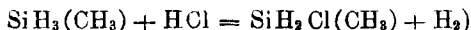
Die Versuche sollten entscheiden, ob sich das neue Chlorierungsverfahren mit HCl und AlCl_3 auch beim $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ anwenden ließ und ob das Chlor dabei nur in die SiH_2 -Gruppe eintrat.

¹⁾ Vergl. B. 51, 989 [1918].

²⁾ Aus 9.6 ccm = 0.0199 g $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ wurden nur 0.0173 g SiO_2 erhalten (berechnet: 0.0259 g).

8.9 ccm $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ und 9.5 ccm HCl wurden mit wenig AlCl_3 6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Gas, dessen Volumen sich nicht geändert hatte, enthielt danach 8.7 ccm Wasserstoff (Analyse durch fraktionierte Kondensation und Druckmessung¹⁾); es hatten also über 90 % des HCl reagiert. Weiter sei auf diesen Vorversuch hier nicht eingegangen.

146.0 ccm $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ und 145.7 ccm HCl (gleiche Volumina: entsprechend der Gleichung



erwärmten wir mit AlCl_3 in einem 700 ccm haltenden Gefäß (Apparatur wie früher)²⁾ 24 Stunden auf 100° . Die Reaktionsprodukte waren, wie sich nach dem Abpumpen des entstandenen Wasserstoffs, dessen Menge fast genau dem Volumen des angewendeten HCl entsprach, bei der orientierenden Fraktionierung zeigte, im wesentlichen dreierlei Art, nämlich $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$, $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$ und unverändertes $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$. Das letztere, 34.8 ccm, ließ sich bei -130° bis -121° in einer Stunde fast rein (das abgepumpte Gas änderte das Volumen beim Behandeln mit Wasser kaum; Volumenvermehrung mit Natronlauge 1:2.95) herausdestillieren. Aus den genannten Daten ist ungefähr zu berechnen, in welchem Verhältnis $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ und $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$ bei der Reaktion entstanden waren. Es hatten nämlich 111 ccm $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ (146 ccm angewandt; 35 ccm nicht verändert) mit 146 ccm HCl reagiert; dies entspricht $146 - 111 = 35$ ccm $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$ und $111 - 35 = 76$ ccm $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$.

Durch noch viermaliges Fraktionieren (bei Badtemperaturen von zunächst -85° , später -110° bis -100°) erhielten wir eine ziemlich kleine Menge, 34 ccm, annähernd reines $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ von einheitlicher -60° -Tension $24\frac{1}{2}$ mm³⁾. Die Verbindung ist ähnlich empfindlich gegen Feuchtigkeit wie SiH_2Br_2 ⁴⁾; sobald sie einigemal in der (sorgfältigst getrockneten, dauernd evakuiert und in Verbindung mit Phosphorpentoxyd gehaltenen) Apparatur destilliert worden ist, enthält sie immer wieder kleine Mengen HCl , die sich durch erhöhte Tension der ersten Fraktionen bemerkbar machen, übrigens durch kurzes Abdestillieren bei -130° bis -125° leicht zu entfernen sind.

¹⁾ Vergl. B. 51, 987 [1918].

²⁾ B. 51, 985, Fig. 3 [1918].

³⁾ Die weitere Verarbeitung des höher siedenden Rückstandes wird in Abschnitt 6 beschrieben.

⁴⁾ B. 50, 1753 [1917].

$\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$, Methyl-chlor-monosilan, ist ein farbloses Gas.

Gasdichte. 281.0 ccm (16.8°, 97 mm) = 33.7 ccm (0°, 760 mm) wogen 0.1225 g, 1 ccm 3.636 mg (berechnet: 3.606 mg). Dichte: 40.4 (berechnet: 40.1).

Dichte als Flüssigkeit bei -80° : 0.935.

Schmelzpunkt und Tensionen wurden an zwei Präparaten bestimmt, die durch Fraktionieren unseres kleinen Vorrats in zwei etwa gleiche Teile (I und II) erhalten waren:

Schmelzpunkt: I. -134.8° , II. -134.1° .

Tensionen (I):							
		$\frac{1}{2}$	1	2	4	$4\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$ mm
- 69.5	- 64.2	- 59.0	- 53.7	- 50.0	- 45.0	- 40.2	- 34.7°
$11\frac{1}{2}$	17	25	$35\frac{1}{2}$	45	63	$84\frac{1}{2}$	114 mm
	- 30.0	- 25.0	- 20.0	- 15.0	- 10.0°		
	$146\frac{1}{2}$	189	237	297	363 mm.		

Die Tensionen der Fraktion II waren bei den höheren Temperaturen etwas kleiner (bei -40.2° um 2 mm, bei -20° um 17 mm). Dies bewies, daß unser Präparat nicht völlig einheitlich war, sondern eine geringfügige Beimengung einer weniger flüchtigen Substanz ($\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$) enthielt. Für die Tensionsmessung oberhalb -10° reichten die Fraktionen I und II einzeln nicht aus. Sie wurden darum vereinigt:

Tensionen (I + II):			
- 15.0	- 10.0	- 5.0	0°
	297	363	450 543 mm.

Die beiden letzten Tensionszahlen sind wahrscheinlich etwas zu niedrig. Aus der Tensionsgleichung (vergl. die folgende Mitteilung) berechnet sich der Siedepunkt des $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ unter Atmosphärendruck zu $+7^\circ$ bis $+8^\circ$.

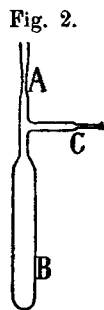
Auf Analysen verzichteten wir¹⁾, weil wir die kleine Substanzmenge für die

5. Methylierung des $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ mittels Zinkmethyls zu $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$

brauchten. Die Methylierung erfolgte ähnlich wie oben beim SiH_3Cl mit überschüssigem Zinkmethyl Dampf in großer Verdünnung. Wir benutzten das gereinigte Zinkmethyl, welches in einem Einschmelzgefäß der abgebildeten (Fig. 2) Form aufbewahrt worden war. Vor der Füllung mit Zinkmethyl war das Gefäß bei A an die Vakuumapparatur angeschmolzen worden, in welcher die Reinigung

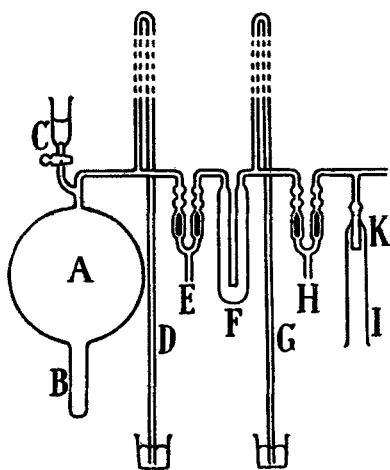
¹⁾ Daß hier wirklich $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ vorlag, folgte unzweifelhaft aus der Darstellung und aus den folgenden Versuchen.

des Präparates durch Destillation erfolgte. Nachdem das Zinkmethyl im Vakuum unter Kühlen mit flüssiger Luft nach B destilliert war, wurde die Capillare bei A abgeschmolzen. Zur Verwendung des Zinkmethylvorrats kitteten wir das Ansatzrohr C mit Marineleim in einen mit der Vakuumapparatur verbundenen »Vakuum-Rohröffner«¹⁾ ein, kühlten B in flüssiger Luft, stellten durch Abbrechen der feinen Capillare bei C die Verbindung mit der wieder vollständig evakuierten Apparatur her und destillierten das Zinkmethyl in die letztere hinein.



Es wurden 33.8 ccm $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ und 28.4 ccm $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (als Gas) verwendet, d. i. ein 70-proz. Überschuß an letzterem gegenüber der von der Gleichung $2\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3) + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 2\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$ geforderten Menge. Hier mögen Arbeitsweise und Apparatur, die auch schon bei der Methylierung des SiH_2Cl benutzt worden waren²⁾, kurz beschrieben werden (vergl. Fig. 3). Kolben A (1000 ccm) mit dem Ansatzrohr B trug den Hahntrichter C (Hahn mit T-Bohrung) und stand durch ein enges Rohr mit dem Manometer D, dem Schwimmerventil E, durch dieses mit U-Rohr F, Manometer G und Schwimmerventil H in Verbindung. An H schloß sich die große Vakuum-Apparatur an. Im Trichter C befanden sich einige Tropfen Quecksilber (welche verhüteten, daß der Inhalt des Kolbens vorzeitig mit Wasser in Berührung kam) und darüber mehrere ccm Wasser. Wir brachten das $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ in den Kolben hinein, indem wir es in Rohr B kondensierten und nach Schließen des Ventils E verdampfen ließen, kondensierten das $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ im U-Rohr F und schlossen Ventil H.

Figur 3.



¹⁾ Beschrieben und abgebildet: B. 51, 985 [1918]. Der kleine Apparat hat inzwischen (Bodenstein, B. 51, 1640 [1918]) eine Beachtung gefunden, die er in seiner Bescheidenheit kaum verdiente. Hrn. Bodenstein sei hier nur erwidert: Wir haben uns selbstverständlich überzeugt, daß der Stopfen des evakuierten Apparates auch ungefettet zu drehen ist.

²⁾ Dort war der Trichter C fortgefallen.

Zum Einführen des $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ oder anderer Gase in die Vakuumapparatur benutzten wir das Ventilrohr J. Dieses tauchte in die Quecksilberwanne. Es trug bei K ein poröses, quecksilberdichtes, gasdurchlässiges Ventil K¹⁾. Bei evakuierter Apparatur füllte es sich bis K mit Quecksilber. Ließ man dann in ihm das einzufüllende Gas aufsteigen, so trat dieses sofort durch K hindurch in die Apparatur ein. So ist jede Berührung empfindlicher Gase mit Hahnfett zu vermeiden. — Wir erwärmten das $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ in F allmählich und öffneten, sobald seine Tension etwas höher war als der Druck in A, Ventil E, so daß das Chlorid nun schnell zum $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ strömte und damit ohne nennenswerte Erwärmung (der Gasdruck betrug nur etwa $\frac{1}{20}$ Atmosphäre) reagierte, wobei sich Zinkchlorid niederschlug. Um das noch im U-Rohr F zurückgebliebene $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ ebenfalls zur Reaktion zu bringen, kühlten wir B in flüssiger Luft, bis sich alles kondensiert hatte, schlossen Ventil E und ließen B wieder Zimmertemperatur annehmen. Nach halbstündigem Warten wurde B noch einmal mit flüssiger Luft gekühlt, erwärmt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnlicher Temperatur gelassen. Jetzt konnte man sicher sein, daß alles $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ in Berührung gekommen war. Zur Zerstörung des $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ -Überschusses ließen wir aus dem Trichter C etwas Wasser in den Kolben fließen. Das $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ verschwand schnell unter CH_4 -Bildung, während das $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ nur wenig angegriffen wurde²⁾. Nach längerem Stehen wurde B 2 Stdn. lang mit flüssiger Luft gekühlt. Das hierdurch nicht zu kondensierende Gas pumpeten wir ab. Es waren 29.5 ccm, bestehend aus 25.3 ccm CH_4 und 4.2 ccm H_2 (Analyse durch Verpuffen mit Sauerstoff und Absorbieren des CO_2). 4.2 ccm H_2 entsprachen dem halben Volumen, 2.1 ccm, zersetzten $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$. Die 25.3 ccm CH_4 bewiesen, daß $\frac{25.3}{2} = 12.7$ ccm $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ bei der ursprünglichen Reaktion übrig geblieben waren (berechnet: 11.5 ccm). Die Methylierung war also glatt verlaufen. Der wasserhaltige Rückstand wurde ins U-Rohr F destilliert. Bei -85° ließ sich aus ihm das $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ in wenigen Sekunden herausdestillieren, während das Wasser fast rein zurückblieb (0° -Tension 7 mm statt 5 mm). Das abdestillierte $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ war hinreichend einheitlich, wie die folgende Fraktionierung zeigte:

¹⁾ Z. El. Ch. 23, 34 [1917].

²⁾ Die geringfügige Zersetzung, welche stattfand und sich durch Entstehung von etwas Wasserstoff kundgab, war wohl hauptsächlich durch das Zinkhydroxyd veranlaßt.

Fraktion	Badtemp.	destilliert	Volumen der Fraktion als Flüssigkeit	Tension bei
1	-121°	10 Minuten	0.01 ccm	27 mm -82°
2-4	-125°	8, 3, 5 »	zus. 0.12 »	26 » -81°
	bis -122°			
5	Zimmertemp.	—	0.01 •	15 • -81°

Zur Schmelzpunkts- und Tensionsbestimmung wurde aus diesem Präparat die Mittelfraktion (0,10 ccm) herausgenommen. Hierüber und über weitere Versuche mit der Substanz soll bei der Darstellung des $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ durch Methylierung von SiH_2Cl_2 (Abschnitt 10) berichtet werden. Beide Präparate stimmten in allen Eigenschaften völlig überein, der gewünschte Beweis, daß in dem benutzten Ausgangsmaterial, $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$, das Chlor an das Siliciumatom gebunden war und daß die Chlorierung mittels HCl und AlCl_3 nur die SiH_3 -Gruppe betroffen hatte.

6. Isolierung von $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$.

Aus dem nach Abtrennung des $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ verbliebenen Rückstand (vergl. Abschnitt 4) ließ sich (Badtemperatur: -80° , bei einer zweiten Fraktionierung: -95° bis -85°) Methyl-dichlor-monosilan, $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$, in einigermaßen reinem Zustande isolieren (20 ccm; die 0° -Tension der einzelnen Fraktionen lag zwischen 150 und 141 mm). Höhersiedende Stoffe [$\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)^1$] waren bei der Chlorierung des $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ nur in verschwindender Menge entstanden.

$\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$. Analyse. 0.1049 g = 19.9 ccm (für Gasform berechnet) Sbst. wurden in ein Glaskügelchen eingeschmolzen und über Quecksilber nach Zertrümmern der Kugel mit Wasser (Trübung ohne Gasentwicklung) und 30-proz. Natronlauge (sofortige Wasserstoffentwicklung) zersetzt. Gefunden: 21.8 ccm Wasserstoff (ber. nach $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})\text{O}(\text{CH}_3) + 2\text{HCl} + \text{H}_2$: 19.9 ccm) und 0.2528 g AgCl , entsprechend 0.0625 g Cl (ber. 0.0645 g Cl).

Diesen Zahlen zufolge enthielt unser Präparat noch etwas $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$, womit auch die ein wenig zu hohen 0° -Tensionen übereinstimmen. Für die Schmelzpunkts- und Tensionsmessung diente eine Mittelfraktion. Die beiden folgenden Dichtebestimmungen können angesichts der kleinen Substanzmengen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen.

Gasdichte. 279.6 ccm (15° , 57 mm) = 19.86 ccm (0° , 760 mm) wogen 0.1049 g, 1 ccm 5.3 mg (ber. 5.142 mg).

¹⁾ Das Methyl-trichlor-monosilan wurde von Martin (B. 46, 2443 [1913]) unter den Nebenprodukten der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Si_2Cl_6 flüchtig erwähnt.

Dichte als Flüssigkeit bei 0°: etwa 0.93.

Schmelzpunkt: etwa -93°.

Tensionen:

-79.5	-69.5	-64.5	-59.5	-54.5	-49.5	-44.5	-39.5°
1/2	1 1/2	2	3	5	7	11	15 mm
-34.7	-29.7	-24.8	-20.0	-15.0	-10.0	-5.0	0°
22 1/2	28	38	49	65	84	111 mm	14 cm
			+5.0	+10.0	+15.0°		
			17	21	25 cm.		

7. Gewinnung von SiH_2Cl_2 .

Wir erhielten SiH_2Cl_2 a) aus dem bei der Darstellung des SiH_3Cl verbliebenen Rückstand (vergl. Abschnitt 2), b) durch Weiterchlorieren von SiH_3Cl , c) durch Chlorieren von einem Molekül SiH_4 mit zwei Molekülen HCl . Die Präparate wurden vor der Isolierung des reinen SiH_2Cl_2 teilweise vereinigt.

a) Der erwähnte Rückstand (133 ccm), der bei fünfmonatiger Aufbewahrung in der Vakuumapparatur seine Zusammensetzung nicht merklich geändert hatte (er war wasserstoff-frei geblieben), bestand größtenteils aus SiH_2Cl_2 neben SiH_3Cl und kleinen Mengen höher-siedender Stoffe (SiHCl_3 , SiCl_4). Letztere wurden bei einer vorläufigen Fraktionierung beseitigt.

b) 213.2 ccm reines SiH_3Cl und 213.3 ccm HCl , also genau gleiche Volumina (wie es die Reaktionsgleichung $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{HCl} = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ erfordert), wurden nach dem auch sonst benutzten Verfahren in einem 700 ccm-Gefäß mit AlCl_3 68 Stdn. auf 100° erhitzt.

Es entstanden 167.2 ccm Wasserstoff. Nur dieses Volumen (78%) vom angewendeten HCl hatte also an der Reaktion teilgenommen; 20% HCl und, da andere Chloride als SiH_2Cl_2 fast nicht entstanden waren, etwa ebensoviel SiH_3Cl waren unverändert geblieben¹⁾.

Die Hauptmenge des HCl wurde bei -135° in 5 Min. abdestilliert: 39.7 ccm Gas, enthaltend 38.8 ccm HCl und 0.9 ccm SiH_3Cl (analysiert durch Behandeln mit Wasser und Natronlauge). Den Rest, SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl und sehr wenig HCl , verarbeiteten wir zusammen mit anderen SiH_2Cl_2 -Präparaten.

c) Die Darstellung von SiH_2Cl_2 unmittelbar aus SiH_4 und HCl nahmen wir mehrfach vor. Die Daten eines Versuchs seien zur Veranschaulichung der Ausbeuten angeführt:

¹⁾ Höheres Erhitzen hätte vermutlich die Ausbeuten verbessert.

283.7 ccm SiH_4 und 591.4 ccm HCl (berechnet für $\text{SiH}_4 + 2\text{HCl} = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2$: 567 ccm) mit AlCl_3 10 Tage auf 100° erhitzt. Bei der Verarbeitung der Reaktionsprodukte erhielten wir I. 539.5 ccm Wasserstoff (bei der Temperatur der flüssigen Luft abgepumpt), II. 42.5 ccm SiH_4 - HCl -Gemisch (bei -141° bis -130° in 45 Min. abdestilliert) mit 2.0 ccm SiH_4 und 40.5 ccm HCl (Analyse mit Natronlauge), III. 25.1 ccm HCl - SiH_2Cl -Vorlauf mit 22.3 ccm HCl und 2.8 ccm SiH_2Cl (Analyse mit Natronlauge), IV. 35.1 ccm reines SiH_3Cl (wie die folgenden Anteile durch wiederholte Fraktionierung isoliert), V. 12.7 ccm SiH_2Cl - SiH_2Cl_2 -Mischfraktion mit (der Tension nach) etwa 1.0 ccm SiH_3Cl und 11.7 ccm SiH_2Cl_2 , VI. 210.8 ccm reines SiH_2Cl_2 , VII. 5.2 ccm (als Gas berechnet; Tension bei -40° : $21\frac{1}{2}$ mm) höhersiedenden Rest, wohl SiHCl_2 und SiCl_4 . Insgesamt wiedergefunden: 871 ccm; angewandt: 875 ccm¹⁾.

Das SiH_4 ist also bis auf 2 ccm, d. h. weniger als 1%, chloriert worden. Noch nicht 2% von ihm sind in höhere Chloride als SiH_2Cl_2 übergegangen. SiH_2Cl (39 ccm) und SiH_2Cl_2 (223 ccm) haben sich im Molverhältnis 1:5.7 gebildet. 63 ccm HCl blieben unverändert. Es ist anzunehmen, daß sich die SiH_2Cl_2 -Ausbeute, hier 79% des angewendeten SiH_4 , durch einen größeren HCl -Überschuß und höhere Reaktionstemperatur (200°) noch steigern läßt.

8. Reindarstellung und Untersuchung des SiH_2Cl_2 .

Die Zerlegung des Gemisches von SiH_3Cl (Sdp. -30°) und SiH_2Cl_2 ($+8^\circ$) in seine Bestandteile war nicht einfach, ließ sich aber durch oft wiederholte fraktionierte Destillation befriedigend erreichen.

Wir haben eine derartige Isolierung von SiH_2Cl_2 aus der SiH_3Cl - SiH_2Cl_2 -Mischung quantitativ verfolgt, um die Leistungsfähigkeit des Vakuum-Destillationsverfahrens unter schwierigeren Umständen zu prüfen, und geben das Versuchsprotokoll hier wieder, weil es über denn Einzelfall hinaus Interesse bietet.

I. Fraktionierung. Substanzvolumen: 0.90 ccm flüssig; 297 ccm gasförmig. Badtemperatur: -124° bis -100° . Destillationsdauer: etwa je 10 Minuten. Die Tensionen sind hier wie bei den folgenden Fraktionierungen bei -60° gemessen. Die -60° -Tension beträgt für SiH_3Cl 173 mm, für SiH_2Cl_2 $21\frac{1}{2}$ mm.

¹⁾ Einige ccm Gas gingen durch Springen eines Glasgefäßes verloren.

Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7	8
Vol. [flüss. ¹⁾]:	0.02	0.03	0.03	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05 ccm
Tension bei -60° :	181 ²⁾	166	164	161	147	127	111	101 mm
	9	10	11	12	13	14	15	
	0.05	0.05	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06 ccm
	65	51	36	27	24	23	21 ^{1/2}	mm.

Fraktion 15 war als reines SiH_2Cl_2 anzusehen und wurde wieder mit dem noch nicht destillierten Rest vereinigt. Volumen des Restes (Roh- SiH_2Cl_2): 0.42 ccm flüssig; 120 ccm gasförmig; -60° -Tension: 21 mm.

Den Vorlauf (Fraktionen 1—14 der I. Fraktionierung) unterwarfen wir nun der

II. Fraktionierung. 0.50 ccm flüss.; 177 ccm Gas. Badtemp.: -118° bis -102° . Destillationsdauer: je 10, später je 5 Minuten.

Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7	8
Vol. (flüss.):	0.07	0.05	0.09	0.06	0.04	0.03	0.02	0.03 ccm
Tension bei -60° :	257 ³⁾	165	155	133	106	70	38	27 mm
	9	10	11	12				
	0.05	0.03	0.06	0.05 ccm				
	24	23	22 ^{1/2}	21 mm.				

Beachtenswert ist der auch bei den anderen Fraktionierungen zu beobachtende schnelle Tensionsabfall, der auftritt, wenn die Tension unter 100 mm gesunken ist.

Fraktion 12 zum SiH_2Cl_2 -Rest, dessen Volumen 0.14 ccm flüss., 39 ccm gasförmig, dessen -60° -Tension 21 mm betrug.

III. Fraktionierung (Fraktionen 1—11 von II). 0.40 ccm flüss.; 138 ccm Gas. Badtemp.: -115° bis -105° .

Destillationsdauer: je 5—10 Minuten.

Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7
Vol. (flüss.):	0.08	0.13	0.05	0.02	0.02	0.02	0.04 ccm
Tension bei -60° :	257	173	155	117	78	50	27 mm
	8	9					
	0.04	0.06 ccm					
	22 ^{1/2}	21 ^{1/2} mm.					

Fraktion 9 zum SiH_2Cl_2 -Rest, dessen Volumen 0.115 ccm flüss., 28 ccm gasförmig, dessen -60° -Tension 21^{1/2} mm war.

IV. Fraktionierung (Fraktionen 1—8 von III). 0.30 ccm flüss.; 110 ccm Gas. Badtemp.: -118° bis -109° . Je 10—15 Minuten destilliert.

¹⁾ Diese Volumenzahlen haben bei der Ungenauigkeit der Messung keinen absoluten, sondern nur vergleichswisen Wert.

²⁾ Daß die Tensionen der ersten Fraktionen diejenige des SiH_2Cl_2 immer etwas übersteigen, liegt an dem kleinen HCl-Gehalt der Substanz.

³⁾ Durch die Berührung der Substanz mit dem Glas beim Destillieren, Volumenbestimmen usw. entstand trotz der sorgfältigen Trocknung der Apparatur allmählich mehr HCl.

Fraktion:	1	2	3	4	5
Vol. (flüss.):	0.07	0.15	0.05	0.02	0.03 ccm
Tension bei -60° :	254	175	152	43	22 mm.

SiH_2Cl_2 -Rest (einschl. Fraktion 5): 0.08 ccm flüss., $17\frac{1}{2}$ ccm gasförmig;
 -60° -Tension: 22 mm.

V. Fraktionierung (Fraktionen 1—4 von IV). 0.25 ccm flüss., 92 ccm Gas. Badtemp.: -118 bis -103° . Je 5 Minuten destilliert.

Fraktion:	1	2	3	4	5	6
Vol. (flüss.):	0.09	0.12	0.03	0.01	0.02	0.02 ccm
Tension bei -60° :	298	178	154	28	$22\frac{1}{4}$	22 mm.

SiH_2Cl_2 -Rest (einschl. Fraktion 6): 0.02 ccm flüss., 4 ccm gasförmig;
 -60° -Tension: 22 mm.

Die Ausbeute an SiH_2Cl_2 bei der V. Fraktionierung war bereits so klein, daß sich weiteres Fraktionieren nicht lohnte. Fraktion V 1—5 wurden als endgültiger Vorlauf betrachtet; dieser bestand aus 88 ccm und enthielt etwa 6 ccm HCl, 67 ccm SiH_2Cl , 15 ccm SiH_2Cl_2 . Reines SiH_2Cl wäre aus ihm ohne Schwierigkeit zu gewinnen gewesen. Durch das fünfmalige Fraktionieren waren aus den ursprünglichen 297 ccm Gas $120 + 39 + 28 + 17\frac{1}{2} + 4 = 208\frac{1}{2}$ ccm fast reines, bloß noch etwas SiHCl_3 -haltiges SiH_2Cl_2 isoliert worden; nur etwa 15 ccm SiH_2Cl_2 mußten im Vorlauf verloren gegeben werden.

Das vorstehende Beispiel gibt mancherlei Fingerzeige für die praktischste Ausführung ähnlicher Fraktionierungen durch Destillation im Hochvakuum.

Aus dem erhaltenen SiH_2Cl_2 stellten wir für die folgenden Bestimmungen durch nochmalige Fraktionierung ein ganz reines, in allen Fraktionen bei -40° $77\frac{1}{2}$ mm Tension aufweisendes Präparat her.

Analyse. 10.45 ccm = 0.0479 g SiH_2Cl_2 wurden mit 5-proz. Natronlauge zersetzt. Wir erhielten 21.0 ccm Wasserstoff, d. h. eine Volumenvermehrung von 1 : 2.0, wie es die Reaktionsgleichung $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2$ verlangt, und 0.1890 g AgCl, entsprechend 0.0344 g Cl (ber. 0.0344 g Cl).

Gasdichte. 1265.1 ccm (18.5% 196 mm) = 305.3 ccm (0° , 760 mm) wogen 1.4037 g, 1 ccm 4.599 mg (ber. 4.518 mg). Dichte: 51.2 (ber. 50.3). Die 2-proz. Differenz zwischen der gefundenen und der theoretischen Dichte kann nicht auffallen, da die Bestimmung nur 10° oberhalb des Siedepunktes vorgenommen wurde.

Dichte als Flüssigkeit bei -122° , dem Schmelzpunkt, 1.42.

Schmelzpunkt (an zwei Fraktionen bestimmt): scharf bei $1 - 122.0^{\circ}$, II. -122.3° .

Tensionen (bei zwei Fraktionen genau übereinstimmend):

-110.1	-100.5	-95.5	-90.3	-84.6	-80.0	-74.0°
0.2	0.5	1	1.7	3	4½	7½ mm
-70.1	-65.5	-60.6	-54.5	-50.5	-45.5	-40.5°
10½	15	21	33	43	58	78½ mm
-35.5	-30.5	-25.3	-20.2	-15.1	-10.1	-5.1°
104	136	178	227	284	355	442 mm
		0	+ 5.0	+ 8.2°		
		549	664	756 mm.		

SiH_2Cl_2 siedet unter 760 mm Druck bei $+8^\circ$. Es ist ein farbloses, nicht selbstentzündliches, an der Luft stark rauchendes, stechend riechendes Gas, in der Kälte eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Äußerst wasserempfindlich, reagiert es auch mit Fett augenblicklich, indem es dieses bräunt.

Die bereits bei der Analyse beschriebene Zersetzung mit Natronlauge verläuft schneller als beim SiH_4 ; sie ist mit 5-proz., wie auch mit 30-proz. Natronlauge in wenigen Minuten beendet. Offenbar ist das zunächst entstehende $\text{SiH}_2(\text{:O})$, wie übrigens auch das Disiloxan, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}^1)$, empfindlicher gegen Alkali als SiH_4 .

Mit Wasser reagiert SiH_2Cl_2 wie $\text{SiH}_2\text{Br}_2^2)$, indem das Gas verschwindet und sich $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$, Dioxy-monosilan, oder $\text{SiH}_2(\text{:O})$, Prosiloxan, bildet, welches sich alsbald polymerisiert und weiter mit Wasser zersetzt. Schon nach etwa einer Minute beobachtet man in der wäßrigen Lösung Wasserstoffentwicklung und eine sich allmählich zu einem Niederschlag verdichtende Trübung. Die Hydrolyse verläuft auch hier wieder deutlich in mehreren Stufen: Beim Zusammenbringen von 5.14 ccm SiH_2Cl_2 mit 2 ccm Wasser betrug das Gasvolumen (anfangs = 0) nach

2	5	10	20	75	120	180 Minuten
0.6	1.2	1.5	1.7	1.9	2.1	2.4 ccm
	2	4	10	12	38	Tagen
	3.9	4.3	5.1	5.2	6.2	ccm.

Man erkennt eine deutliche Verzögerung der Volumenzunahme, wenn das Wasserstoffvolumen halb so groß (I), und wieder, wenn es ebenso groß (II) geworden ist, wie das ursprüngliche SiH_2Cl_2 -Volumen. I entspricht der Reaktion $2\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiH}(\text{:O})\text{O} + \text{SiH}_2(\text{OH}) + \text{H}_2 + 4\text{HCl}$, d. h. der vorübergehenden Bildung des vermutlich auch bei der Hydrolyse von SiH_2Cl_2 auftretenden 1-Oxo-2-oxy-disiloxans, II der Reaktion $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiH}(\text{OH})(\text{:O}) + \text{H}_2 + 2\text{HCl}$, d. h. der Entstehung von (polymerem) Oxy-oxo-monosilan oder dessen Anhydrid $[\text{SiH}(\text{:O})]_2\text{O}$, Dioxo-disiloxan.

¹⁾ Vergl. B. 50, 1756 [1917].

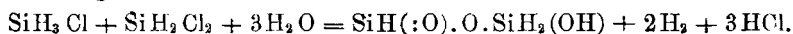
²⁾ B. 50, 1764 [1917].

Auch für die Darstellung des Prosiloxans $\text{SiH}_2(\text{:O})$ wird man künftig vorteilhafter vom SiH_2Cl_2 als von der bisher benutzten Bromverbindung SiH_2Br_2 ausgehen.

Daß sich bei der Hydrolyse dieser Monosilan-Abkömmlinge mancherlei Kondensationsprodukte bilden, beweist auch die folgende Beobachtung an einer Mischung von SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 . Letzteres verschwindet, wie eben gezeigt wurde, zunächst, wenn man es mit Wasser zusammenbringt; jenes verkleinert mit Wasser im ersten Augenblick sein Volumen auf die Hälfte (Bildung von $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$). Man sollte daher erwarten, daß das Volumen eines hälftigen Gemisches von SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 bei Einwirkung von Wasser anfangs auf $\frac{1}{4}$ zurückgeht. Tatsächlich wird es aber viel kleiner. Wir verwendeten eine Mischung von 12.34 ccm SiH_3Cl und 12.54 ccm SiH_2Cl_2 , also von praktisch gleichen Teilen der beiden Chloride. Die Gasvolumina waren beim Zusammenbringen von

	a) 10.36 ccm 1 Tropfen	b) 7.14 ccm 1 Tropfen	c) 3.95 ccm Gasmischung 1 ccm Wasser
mit	1.14 ccm	0.66 ccm	0.48 ccm
sofort:	1.14 ccm	0.66 ccm	0.48 ccm
nach $\frac{3}{4}$ Stdn.:	3.3 »	2.9 »	3.0 »
» 3 » :	6.3 »	4.8 »	3.1 »
» 1 Tag:	7.1 »	5.1 »	3.3 »
» 2 Tagen:	7.3 »	5.2 »	3.3 »
» 4 » :	8.1 »	5.8 »	3.3 »
» 7 » :	8.8 »	6.3 »	3.7 »

Der sofortige Volumenrückgang betrug bei a) 0.11:1; bei b) 0.09:1; bei c) 0.12:1. Man muß annehmen, daß die primären Hydrolysenprodukte von SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 , nämlich $\text{SiH}_3(\text{OH})$ und $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$, teilweise mit einander reagieren und wohl zuerst $\text{SiH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_2(\text{OH})$ geben; nebenher laufen sicherlich die gewöhnlichen Hydrolysen des SiH_3Cl zu $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und des SiH_2Cl_2 zu $[\text{SiH}_2(\text{:O})]_x$. Zu diesen Versuchen veranlaßten uns Schwierigkeiten, die auftraten, als wir SiH_3Cl - SiH_2Cl_2 -Gemische durch Behandeln mit Wasser analysieren wollten. Übrigens bildet sich auch bei diesen Hydrolysen vielleicht wieder u. a. das mehrfach erwähnte 1-Oxo-2-oxy-disiloxan. Damit wäre die Konvergenz des Volumens gegen 1 (das ursprüngliche Volumen) bei Versuch c (Überschuß an Wasser) im Einklang:



9. Bildung von SiH_3Cl aus SiH_2Cl_2 und SiH_4 .

Die von uns bei der Halogenierung der Siliciumhydridverbindungen durch Halogenwasserstoff und Halogenaluminium unter wechselnden Bedingungen erhaltenen Ausbeuten ließen vermuten, daß es

sich bei diesen Reaktionen um leicht verschiebbare Gleichgewichte handelt. Bewiesen wurde diese Annahme durch den folgenden Versuch, bei welchem wir aus SiH_2Cl_2 und SiH_4 erhebliche Mengen SiH_3Cl bekamen.

Wir verwendeten eine Mischung von gleichen Volumina SiH_4 und SiH_2Cl_2 . An einer Probe (75 ccm) überzeugten wir uns zunächst, daß sich die beiden Bestandteile durch fraktionierte Destillation im Vakuum leicht nachweisen ließen: Das SiH_4 wurde bei -145° in 5 Minuten praktisch vollständig abdestilliert; der Rückstand zeigte beim Fraktionieren (-95° Badtemperatur) die folgenden -60° -Tensionen (SiH_2Cl_2 hat bei -60° $21\frac{1}{2}$ mm Tension):

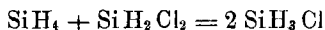
Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Vol. (flüss.):	0.005	0.005	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02 ccm
Tension:	24	24	23	22	22	22	22	$21\frac{1}{2}$	$21\frac{1}{2}$	$21\frac{1}{2}$	$21\frac{1}{2}$ mm.

Ein zweiter, etwa ebenso großer Teil (74 ccm) der Mischung wurde in der üblichen Weise im Einschlußrohr mit Aluminiumchlorid 7 Tage auf 100° erhitzt und dann genau so untersucht wie die erste, nicht erhitzte Probe. Es waren, infolge der niemals ganz ausschließenden Feuchtigkeitsspuren, etwas (1.5 ccm) Wasserstoff und auch Chlorwasserstoff entstanden. Nachdem SiH_4 (und die kleine Menge HCl) bei -140° in acht Minuten abdestilliert war, ergab die Fraktionierung des Restes (-125° bis -95° Badtemperatur) die folgenden -80° -Tensionen (-80° -Tension von SiH_3Cl : 48 mm, von SiH_2Cl_2 : $4\frac{1}{2}$ mm):

Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vol. (flüss.):	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.005	0.02	0.05	0.03 ccm
Tension:	$48\frac{1}{2}$	46	$43\frac{1}{2}$	$39\frac{1}{2}$	26	10	5	$4\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	4 mm.

Der Vergleich mit dem Fraktionierungsergebnis beim nicht erhitzten Gemisch und mit den Tensionen von SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 zeigt klar, daß jetzt kein einheitliches SiH_2Cl_2 , sondern ein Gemenge der beiden Chloride vorlag.

Durch nochmaliges Fraktionieren der Fraktionen 1—5 konnten wir 11.9 ccm praktisch reines SiH_3Cl (Volumenvermehrung mit Natronlauge: 1:2.94) isolieren und damit sicher beweisen, daß sich bei 100° in Gegenwart von AlCl_3 auch die Reaktion



abspielt.

10. Darstellung von $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ aus SiH_2Cl_2 und Zinkmethyl.

78.4 ccm SiH_2Cl_2 und 113.2 ccm reines Zinkmethyl (d. i. gegenüber der Gleichung $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$ ein Überschuß von 34.8 ccm Zinkmethyl) wurden in der oben beschrie-

benen Weise (Abschnitt 5; Figur 3) zur Reaktion gebracht. Der 1000-ccm-Kolben, in welchem sich die Reaktion vollzog, war durch fließendes Wasser gekühlt. Die Weiterbehandlung der Reaktionsprodukte und die Zersetzung des überschüssigen Zinkmethyls mit Wasser geschahen wie früher.

Unerwarteterweise verlief die Methylierung diesmal nicht so glatt und quantitativ wie in den früheren Fällen¹⁾, obschon sie dem Augenschein nach unter sofortiger starker Zinkchloridabscheidung und merklicher Erwärmung kräftig vor sich ging und obwohl das SiH_2Cl_2 mit einem Überschuß an Zinkmethyl Dampf stundenlang in Berührung war. Wir erhielten statt der theoretischen Ausbeute von 78 ccm nur etwa 41 ccm $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$, wovon 36 ccm rein isoliert wurden. Nach dem Behandeln der Reaktionsprodukte mit Wasser und Kühlen mit flüssiger Luft wurden 163.2 ccm Gas abgepumpt, das sich aus 132.7 ccm Methan und 30.5 ccm Wasserstoff (Mittel mehrerer Analysen durch Verpuffung mit Sauerstoff²⁾ und Absorption mit Natronlauge) zusammensetzte. Im Reaktionskolben blieben nach Abdestillieren des $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ noch mit Alkali Wasserstoff entwickelnde Siliciumverbindungen zurück. Die Menge des bei vollständiger Hydrolyse dieser Verbindungen entstehenden Wasserstoffs bestimmten wir, indem wir durch den Trichter (Figur 3, C) 10-proz. Ammoniaklösung in den Kolben einführten, sie 14 Tage bei Zimmertemperatur einwirken ließen³⁾, dann alles Kondensierbare durch Kühlen mit flüssiger Luft niederschlugen und den (bis auf Spuren von CH_4 reinen) Wasserstoff abpumpten; es waren 44.6 ccm. — Diese Ergebnisse lassen sich nur durch die Annahme deuten, daß sich trotz des $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ -Überschusses bloß ein Teil der angewendeten 78 ccm SiH_2Cl_2 , nämlich die als $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ wiedergefundene Menge, 41 ccm, an der Bildung des $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ beteiligt hatte und der Rest, 37 ccm, unverändert geblieben oder, wie wahrscheinlich ist, teilweise in das Zwischenprodukt $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ übergegangen war. Mit dieser Annahme passen die Versuchszahlen gut zusammen. Es waren danach nämlich 41 ccm $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ für die $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ -Reaktion verbraucht worden und $113 - 41 = 72$ ccm übrig geblieben. Diese mußten bei der Zersetzung mit Wasser $2 \times 72 = 144$ ccm CH_4 liefern. Gefunden wurden 133 ccm CH_4 . Die

¹⁾ Auch wie bei der Methylierung des $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ (Abschnitt 5).

²⁾ Für derartige Verpuffungen verwendeten wir nicht den käuflichen, stickstoffhaltigen, sondern reinen, durch Erhitzen von Kaliumpermanganat hergestellten Sauerstoff.

³⁾ Die Vollständigkeit der Hydrolyse ging daraus hervor, daß sich die Wasserstoffmenge nicht weiter vermehrte (Prüfung durch Kühlen mit flüssiger Luft).

Differenz erklärt sich dadurch, daß ein Teil des $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ noch zur Bildung von $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ gedient hatte. — Die 37 ccm unverändertes SiH_2Cl_2 , bezw. das aus ihnen entstandene $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ mußten in Berührung mit Wasser eine teilweise, bei der Behandlung mit Ammoniak eine vollständige Hydrolyse erfahren und dabei $2 \times 37 = 74$ ccm Wasserstoff geben ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{HCl}$; $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}(\text{OH})(\text{CH}_3) + 2\text{H}_2 + \text{HCl}$). Gefunden wurden $30 + 45 = 75$ ccm Wasserstoff. — Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur hätte sich wahrscheinlich die $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ -Ausbeute verbessern lassen.

Das vom wäßrigen Rückstand bei -85° in einigen Sekunden abdestillierte rohe $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ erwies sich als fast einheitlich. Wir reinigten es vollständig durch zweimalige fraktionierte Destillation (Badtemperatur: -130°). Das reine Präparat hatte in allen Fraktionen bei -81° 27 mm Tension.

Analyse. Die mit Natronlauge entwickelte Wasserstoffmenge entsprach genau der Gleichung $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}_2$. 5.76 ccm Subst. gaben mit 1 ccm 30-proz. Natronlauge 11.54 ccm Wasserstoff; Volumenvermehrung 1:2.0 (ber. 1:2). Die alkalische Lösung und also auch das analysierte Präparat waren ganz chlorfrei.

Gasdichte. 283.7 ccm (16.8°, 158 mm) = 55.57 ccm (0°, 760 mm) wogen 0.1519 g, 1 ccm 2.73 mg (ber. 2.693 mg). Dichte: 30.4 (ber. 30.0).

Dichte als Flüssigkeit bei -80° : 0.68.

Schmelzpunkt: -149.9° . Das früher aus $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$ und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ hergestellte $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ (vergl. Abschnitt 5) stimmte mit diesem Präparat im Schmelzpunkt (und in den Tensionen) vollständig überein. Es schmolz bei -149.8° . Für die Mischung der Präparate fanden wir den Schmp. -149.6° , wodurch die Identität beider zweifellos erwiesen ist.

Tensionen (bei zwei Fraktionen übereinstimmend):

-122.7	-119.8	-115.0	-110.4	-105.5	-100.5	-95.0	-89.9°
0.5	0.7	1	1½	2½	4½	8	13 mm
-85.3	-80.0	-75.0	-69.8	-63.7	-59.0	-53.5	-48.6°
19½	29½	44	62	85	115	154	204 mm
	-43.7	-39.6	-35.2	-30.0	-24.8	-19.8°	
	264 mm	33	41	51	63	77 cm.	

$\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$, Dimethyl-monosilan, siedet unter Atmosphärendruck bei -20° . Es ist ein farbloses, sich an der Luft nicht selbst entzündendes Gas von sehr schwachem, süßlich-fadem Geruch. Es hat in besonders auffallendem Grade die Eigenschaft, einen mit ihm in Berührung kommenden Quecksilbermeniskus abzuplatten.

Die Substanz zersetzte sich bei monatelangem Aufbewahren nicht. Mit Wasser, selbst nach Überhitzen mit Wasserdampf erfuhr das Gas keine Volumenänderung.

Durch Alkalilauge wurde es hydrolysiert. Als wir 5.57 ccm $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ mit 1 ccm 30-proz. Natronlauge zusammenbrachten, stieg das Gasvolumen

sofort beim Schütteln,	nach	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	2	3	4	Stdn.
auf	6.6	7.7	9.4	11.2	11.4	11.4	ccm.

Die schließliche Volumenvermehrung war 1:2.05 (Theorie: 1:2). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist größer als beim $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ (vergl. Abschnitt 3), was auffallen muß, da dieses durch Natronlauge langsamer zersetzt wird als SiH_4 . Als wir die alkalische, schwach getrübbte Lösung des $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ mit Salzsäure ansäuerten, erschien eine starke emulsionsartige Trübung; der Flüssigkeitsmeniskus hörte auf, das Glas zu benetzen, und flachte sich ab. Allmählich sammelte sich die Trübung an der Oberfläche als ölige Abscheidung, während der Meniskus wieder seine gewöhnliche Form annahm. Nach 12-stündigem Stehen war ein Teil des Öles krystallinisch erstarrt. Die Krystallisation machte nach tagelangem Aufbewahren keine erkennbaren Fortschritte. Öl und Krystalle lösten sich leicht in kaltem Benzol; die Lösung hinterließ beim Eindampfen einen farblosen Sirup.

Die bei diesen Reaktionen entstehenden Stoffe sind wahrscheinlich wasserlösliches $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{ONa})_2$, aus dem beim Ansäuern unlösliches $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})]_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ bzw. dessen Polymere entstehen. Diese Methylverbindungen sind bisher nicht bekannt; sie scheinen aber durchaus den schon beschriebenen höheren Homologen zu entsprechen. Das einfachste von letzteren, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$, wurde von Robison und Kipping¹⁾ untersucht, die es aus $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ mit wäßrigem Ammoniak und durch Extrahieren mit Äther darstellten. Es bildet farblose, schnell erhitzt bei 70° schmelzende Krystallnadeln und geht im Exsiccator allmählich in öliges $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})]_2\text{O}$ über, aus welchem durch Lösen in Alkalilauge, Fällen mit Säure und Ausziehen mit Äther wieder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$ zurückzuerhalten ist. Die alkalische Lösung zersetzt sich langsam unter Ausscheidung eines Öles. Einwirkung von Salzsäure führt zur Bildung noch weiterer Anhydrierungs- und Kondensationsprodukte. Ähnlich verhält sich das von Kipping und seinen Mitarbeitern erforschte $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$. Es ist unverändert haltbar und hat in Lösung das einfache Molekulargewicht. Durch Säuren, Alkalien usw. wird es in eine ganze Reihe von Anhydriden und Kondensationsprodukten verwandelt, unter denen sich

¹⁾ Soc. 101, 2156 [1912].

auch polymeres (monomer nach Kipping und Robison¹⁾ überhaupt nicht existierendes) $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_x$ befindet.

Das einfachste bisher bekannte Alkyl-oxo-monosilan ist die Diäthylverbindung $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^2)$, eine zähe, oberhalb 360° siedende, wasserunlösliche, mit Äther, Benzol usw. mischbare, in Alkalilauge lösliche Flüssigkeit, deren Molekulargewicht von Martin und Kipping zu 530—636 (einfaches - Molekulargewicht: 102) gefunden wurde.

85. Robert Wintgen: Dampfdrucke und Verdampfungswärmen von Siliciumwasserstoffen und deren einfachen Abkömmlingen.

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

(Eingegangen am 11. Februar 1919.)

Bei der experimentellen Behandlung flüchtiger Stoffe nach dem Verfahren von Stock³⁾ kommt man häufig in die Lage, für eine Substanz aus einigen bekannten Temperatur-Druck-Werten die zu einer bestimmten Dampfspannung gehörige Temperatur und umgekehrt die zu einer bestimmten Temperatur gehörige Dampfspannung ableiten zu müssen. Man kann zu diesem Zweck in der üblichen Weise von Tensionskurven Gebrauch machen. Vorteilhafter aber ist es, statt p und t auf den Koordinatenachsen $\log p$ und $1/T$ abzutragen; so nämlich erhält man in dem für unsere Zwecke in Betracht kommenden Druckintervall von 0 bis 760 mm fast gerade Linien, aus denen sich leichter und zuverlässiger interpolieren und extrapolieren läßt. Am bequemsten aber ist es, für den praktischen Gebrauch über einfache Tensionsgleichungen zu verfügen. Wir haben diese deshalb unter Zugrundelegung der Formel $\log p = A - B \cdot 1/T$ nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den mitgeteilten Beobachtungen abgeleitet und zum Teil bereits früher⁴⁾ veröffentlicht.

Tensionsgleichungen, die sich auf die Form $\log p = A - B \cdot 1/T$ zurückführen lassen, sind schon seit langem (s. z. B. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl. [1906], III, 949 ff.) und auch neuerdings wieder von Burrel⁵⁾ angewandt worden. Unter der Voraussetzung, daß die molekulare Verdampfungswärme sich mit der Tem-

¹⁾ Soc. 103, 484 [1914].

²⁾ Friedel und Crafts, A. ch. [4] 19, 334 [1870]; Ladenburg, A. 164, 300 [1872]; Robison und Kipping, Soc. 93, 439 [1908]; Martin und Kipping, Soc. 95, 302 [1909].

³⁾ B. 47, 154 [1914]; 50, 989 [1917].

⁴⁾ B. 50, 1739 [1917]; 50, 1754 [1917].

⁵⁾ Am. Soc. 37, 1901, 2192, 2485, 2693 [1915].