auch polymeres (monomer nach Kipping und Robison¹) überhaupt nicht existierendes) [Si(C₂ H₅)₂O]_x befindet.

Das einfachste bisher bekannte Alkyl-oxo-monosilan ist die Diäthylverbindung Si(C₂H₅)₂O³), 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 abzutra gen; 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'/T nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den mitgeteilten Beobachtungen abgeleitet und zum Teil bereits früher 1) veröffentlicht.

Tensionsgleichungen, die sich auf die Form $\log p = A - B^{1}/T$ 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].

^a) B. 47, 154 [1914]; 50, 989 [1917].

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

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

peratur nicht ändert, folgt auch aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die lineare Beziehung In p = $-\frac{\lambda'}{R}^{1/2}$ 1/T + Konst. (s. z. B. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie [1914], I, 685) oder $\log p = \operatorname{Konst.}^2 - \frac{\lambda'}{1.985 \cdot 2.303}$ 1/T. Die Konstante B in unserer zur Ausgleichung benutzten linearen Gleichung entspricht also dem Gliede $\frac{\lambda'}{1.985 \cdot 2.303}$, woraus sich ergeben würde B·4.571 = λ' .

Bei der Ausgleichrechnung wurden nicht die gemessenen Werte p und T zugrunde gelegt, sondern der Einfachheit halber die diesen entsprechenden Werte logp und ¹/T. Mit welcher Genauigkeit die so gefundenen Dampfdruckformeln die Messungen wiedergeben, geht aus folgenden Beispielen hervor.

Für SiH₄ ergibt sich logp = $6.9961 - 662.58^{1}/T$.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die gemessenen Tensionswerte bei den höheren Temperaturen abgerundet sind. Manchmal weichen p gef. und p ber. auch stärker von einander ab, besonders bei höher siedenden Substanzen. Die größten Abweichungen traten bei dem verhältnismäßig hoch siedenden Si₂ Cl₆ O auf; für dieses gilt die Gleichung log p = 8.2936-2197.4 ¹/T.

^{&#}x27;) λ' im Gegensatz zu λ , der mit der Temperatur veränderlichen molekularen Verdampfungswärme.

In allen anderen Fällen waren die Abweichungen bedeutend kleiner, so daß für die experimentellen Zwecke die lineare Dampfdruckformel meistens ausreicht.

Für die verschiedenen Stoffe ergeben sich die folgenden Werte für A und B. Unter λ' ist die nach der oben angegebenen Beziehung $\lambda' = 4.571 \cdot B$ berechnete molekulare Verdampfungswärme angegeben.

				A	В	λ
SiH ₄				6.9961	662.6	3029
Si ₂ H ₆				7.2578	1133.6	5182
$\mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8$				7.6764	1559.2	7127
Si_4H_{10} .				8.2479	2008.2	9179
Si_2H_6O .				7.6864	1232.2	5632
SiH_3Cl .				7.6251	1148.1	5248
SiH_2Cl_2 .				7.8001	1378.8	6302
Si Cl4			•	7.6443	1572.0	7185
SiH ₃ Br .				7.5243	1276.5	5834
$Si H_2 Br_2$.				7.6542	1620.2	7405
Si ₂ Cl ₆ O .				8.2936	2197.4	10044
$SiH_3(CH_3)$				7.2789	948.4	4335
$SiH_2(CH_3)_2$	١.			7.5844	1186.0	5421
Si H2Cl (CH	3)			7.7263	1354.6	6192

Bei der Bewertung von & darf nicht außer acht gelassen werden, daß die zur Ableitung der linearen Formel gemachte Annahme, die Verdampfungswärme sei unabhängig von der Temperatur, nicht zu-In Wirklichkeit nimmt die molekulare Verdampfungswärme und damit B, wenn man von den Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes absieht, mit steigender Temperatur ab, wächst also bei steigendem ¹/T. A-B ¹/T = log p, wird also mit zunehmendem 1/T kleiner, als dem linearen Verlauf entspricht; die Temperatur-Druck-Werte liegen also nicht genau auf einer geraden Linie, sondern in einer auf die 1/T-Achse zulaufenden Kurve. Die Neigung der Kurve ist um so stärker, je mehr die Verdampfungswärme mit der Temperatur abnimmt (am stärksten ist sie bei den hochmolekularen Verbindungen mit hohem Siedepunkt). Gleicht man die gefundenen Temperatur-Druck-Werte linear aus, so erhält man eine Gerade, die diese Kurve symmetrisch schneidet. Die berechneten Werte von logp (bezw. von p) müssen erst kleiner, dann größer, dann wieder kleiner werden als die gefundenen, damit die Differenzen d = p gef. - p ber. erst negativ, dann positiv, dann wieder negativ, wie auch durch unsere Messungen bestätigt wird (s. die beiden anfangs angeführten Beispiele SiH, und Si₂ Cl₆ O). Die aus B berechneten 2'-Werte können daher nur für eine Temperatur im Mittelstück der Kurve die richtige Verdampfungswärme darstellen.

Eine Dampsdruckformel, welche die Veränderlichkeit der Verdampfungswärme mit der Temperatur berücksichtigt, hat Nernst abgeleitet 1):

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4.571} \, ^{1}/T + 1.75 \, \log T - \frac{\varepsilon}{4.571} \, T + C.$$

Hierin sind ε und C von Stoff zu Stoff wechselnde Konstanten, λ₀ ist die molekulare Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt. λ, die molekulare Verdampfungswärme bei der Temperatur T, ist gegeben durch die Gleichung $\lambda = (\lambda_0 + 3.5 \, \text{T} - \epsilon \, \text{T}^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$, worin π₀ den kritischen Druck bedeutet. Aus drei verschiedenen Dampfdruck-Temperatur-Wertepaaren kann man also die drei Konstanten der obigen Gleichungen berechnen. Im Folgenden sind die bei der Ableitung der Tensionsformel benutzten Werte mit * versehen. ergibt sich für

Für Si₄ H₁₀ ist aus den zu Gebote stehenden Messungen, da sie sich über ein zu kleines Druckintervall erstrecken, eine Dampfdruckformel nicht aufzustellen.

p ber.

496.1

754 »

¹⁾ W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes [Halle, 1918], 109.

Si H₃ Cl $\log p = -1384.8 \, ^{1}/T + 1.75 \, \log T - 0.0088305 T + 6.5558.$ -104.7-90* -70-50.6*-40 --30.39* t 5.0 21.65 94.8 298.5 488.3 762.8 mm p gef. p ber. 5.5 21,65 96.0 298.5 500.8 .762.8 * Si H₂Cl₂ $\log p = -1297.2^{-1}/T + 1.75 \log T - 0.0024827 T + 3.9022$. --5.1* -15.20 -80.0-50.5*442.5549.0 756.1 mm 42.7284.5 p gef. 4.542.7 283.3 442.5 546.0 756.1 » 5.1n ber Si H₂ Br $\log p = -1178.3 \, \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.00143545 T + 3.2914$. --19.0* -67.9*-60.3-14.90.0 + 1.90% 2.520 33 315 377 710 760 mm p gef. 705.3 760 » 2.5 20 33.3 315 378.5p ber. Si Cl₄ $\log p = -1738.5^{-1}/T + 1.75 \log T - 0.0043765 T + 5.1884$. -68.0-64.0--60.0--56.5-51.0---47.0 -42.5° t p gef. 1.0 1.5 2.0 2.5 3.5 5.0 6.5 mm 4.2 5.9 p ber. 0.7 1.0 1.5 2.0 3.1 -10.0° - 27.0 -25.0-21.0*---15.3 -86.6-32.717.0 19.0 24.5 34.5 45.5 mm 9.511.5 45.9 » 9.0 11.7 16.9 19.2 24.5 34.2 30.00 21.1 -5.30.0 5.0 10.0 15.0 20.0 295.9 mm 58.0 77.0 98.0 125.0 156.0 193.0 206.9 59.0 77.4 98.9 125.2 156.8 194.8 204.1293.3 » 40,0* 50.0 57.00* 428.0 605.0 764.5 mm 428.0 607.4 764.5 »

 $Si\,H_2\,Br_2$. Aus den gemessenen Tensionen ist aus demselben Grunde wiebei $Si_4\,H_{10}$ keine einigermaßen sichere Tensionsgleichung zu berechnen.

SiH₂Cl(CH₃). Die vorliegenden Messungen reichen nicht aus zum Auf stellen einer Tensionsgleichung.

Wie man durch Vergleichen z. B. der Werte für Si₂ Cl₆ O mit den mit Hilfe der linearen Gleichung gewonnenen sieht, gibt die

Nernstsche Formel auch bei hochmolekularen Verbindungen die Messungen sehr gut wieder. Manchmal finden sich auch größere Abweichungen, z. B. beim Si₂H₆. Doch sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die zugrunde gelegten Messungen keinen Anspruch darauf machen, als Präzisionsmessungen bewertet zu werden. Sie dienten zunächst nur zur Trennung, Identifizierung und Reinheitsprüfung der untersuchten Stoffe. Präzisionsmessungen würden vor allem kompliziertere Einrichtungen zur Innehaltung konstanter Temperatur erfordern und damit das ganze Verfahren bedeutend komplizieren.

Irgend eine Gesetzmäßigkeit der Konstanten der Tensionsgleichungen für die einzelnen Stoffe ist nicht zu bemerken und auch nicht zu erwarten, denn die drei Konstanten können, worauf schon C. F. Mündel') hinweist, sich sehr ändern, ohne daß die Brauchbarkeit der Formel darunter leidet.

Mit Hilfe dieser Tensions-Gleichungen sind wir jetzt nach der schon oben angeführten Beziehung $\lambda = (\lambda_0 + 3.5 \, \mathrm{T} - \varepsilon \, \mathrm{T}^2) \left(1 - \frac{\mathrm{p}}{\pi_0}\right)$ imstande, die molekulare Verdampfungswärme der untersuchten Stoffe für jede Temperatur zu berechnen. Eine Zusammenstellung gibt folgende Tabelle.

- mark transmite 1800 M	М	t760	T ₇₆₀	کی	E	λ	λ Τ ₇₆₀
Si H ₄ Si H ₃ (CH) ₃ Si H ₃ (CH) ₃ Si ₂ H ₆ Si ₂ H ₆ O Si ₃ H ₈ Si H ₃ Cl ₂ Si H ₃ Br Si Cl ₄ Si ₂ Cl ₆ O	32.3	- 111.9	161.2	4246.7	0.078091	2782	17.3
	46.4	- 56.8	216.3	5699.6	0.055231	3873	17.9
	60.4	- 20.1	253.0	6207.4	0.035218	4839	19.1
	62.6	- 14.5	258.6	5443.1	0.018501	5111	19.8
	66.8	- 30.4	242.7	6329.9	0.040364	4802	19.8
	78.6	- 15.2	257.9	6560.8	0.034758	5152	20.0
	93.0	+ 52.9	326	7832.9	0.021712	6666	20.5
	101.2	+ 8.3	281.4	5929.5	0.011348	6016	21.4
	111.2	+ 1.9	275.0	5386.0	0.006561	5852	21.3
	170.1	+ 56.7	329.8	7946.2	0.020005	6925	21.0
	285.4	+ 137.0	410.1	11174.7	0.022248	8868	21.6

Die Stoffe sind nach steigendem Molekulargewicht angeordnet Unter t₇₆₀ bezw. T₇₆₀ sind ihre Siedepunkte bei Atmosphärendruck angegeben, zum Teil berechnet mit Hilfe der vorher abgeleiteten Dampfdruckformeln; unter λ finden sich die molekularen Verdampfungswärmen beim Siedepunkt, berechnet nach der Gleichung

¹) Ph. Ch. 85, 465 [1913].

 $\lambda=\lambda_0+3.5\,\mathrm{T}-\epsilon\mathrm{T}^2$, also unter Vernachlässigung des Gliedes $\left(1-\frac{p}{\pi_0}\right)^{1}$). Die Werte $\frac{\lambda}{T_{760}}$, die sogenannte Troutonsche Konstaute, zeigt ausgesprochen die bekannte?) Neigung, mit steigendem Siedepunkt oder, was im großen und ganzen auf dasselbe hinausläuft, mit steigendem Molekulargewicht zuzunehmen.

Bei SiH₂Cl₂ und SiH₃Br ergeben sich merkwürdigerweise für λ_0 größere Werte als für λ , auch die Werte für ε sind auffallend klein, die für $\frac{\lambda}{T_{760}}$ etwas zu hoch.

Oben wurde gesagt, daß die aus den linearen Gleichungen berechneten λ' -Werte für eine Temperatur im mittleren gemessenen Temraturbereich Geltung hätten. Dieses können wir jetzt prüfen. Für SiH₂ (CH₃)₂ fanden wir aus der linearen Gleichung $\lambda'=5421$. Aus den Konstanten der Nernstschen Tensionsgleichung für SiH₂ (CH₃)₂ folgt unter Vernachlässigung von $\left(1-\frac{p}{\pi_0}\right)$ die Beziehung $\lambda=6207+3.5\,\mathrm{T}-0.03522\,\mathrm{T}^2=5421$; daraus ergibt sich $\mathrm{T}=207.2^\circ$, $\mathrm{t}=-65.9^\circ$, eine Temperatur, die in der Tat auf dem Mittelstück der Kurve liegt.

Von den Verdampfungswärmen der untersuchten Stoffe ist bisher nur die des SiCl₄ von Ogier³) gemessen zu 6300 kal bei 59°. Mit obigen Konstanten finden wir für 59° (mit diesem Siedepunkt rechnet Ogier) $\lambda = (7946.7 + 3.5 \text{ T} - 0.020005 \text{ T}^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$ Unter Vernachlässigung des Faktors $\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$ ergibt sich $\lambda_{59°} = 6904$ kal. Nach van der Waals ist $\log \frac{\pi_0}{p} = a \left(\frac{\theta_0}{T} - 1\right)$, wo a ganz roh ') gleich 3.0, θ_0 nach Mendelejew') gleich etwa 503; daraus folgt $\pi_0 = 42.39$. Andererseits ergibt sich aus den bekannten Beziehungen $\theta_0 = 3$ b; $\theta_0 = \frac{a}{27 \text{ b}^2}$, $\theta_0 = \frac{8}{27} \frac{a}{\text{b.R}}$ und den Werten d_k = 0.5275 (Goldhammer) $\theta_0 = 48.03$. Im Mittel also $\theta_0 = 45.21$. Also $\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$

¹) Unter Berücksichtigung des Faktors $\left(1-\frac{p}{\pi_0}\right)$ werden die λ -Werte im-Durchschnitt schätzungsweise etwa 2 0 /₀ kleiner.

²) W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. [1913], 294 und W. Nernst. Die theoretischen und experimentellen Grundlagen usw., 111 und 117.

³⁾ A. ch. [5] 20, 53 [1880].

⁴⁾ W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. [1913], 234.

⁵) A. 119, 11 [1861]. ⁶) Ph. Ch. 71, 611 [1910]

= 0.9779. Mit Berücksichtigung dieses Gliedes erhält man für die molekulare Verdampfungswärme des SiCl₄ bei 59° 6751 statt 6300 kal. Mit Ogiers Zahlen ergibt sich für $\frac{\lambda}{T_{760}}$ der auffallend niedrige Wert 19.0, mit unseren Zahlen der normale Wert 20.5. Ogiers Wert für die molekulare Verdampfungswärme des SiCl₄ ist daher wahrscheinlich zu niedrig.

86. R. F. Weinland und Walter Hieber: Über die Komplexe des dreiwertigen Eisens mit unterphosphoriger Säure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 8. Februar 1919.)

In einer Untersuchung, deren Ergebnisse wir an anderer Stelle!) veröffentlicht haben, hatten wir festgestellt, daß die Ferri-hypophosphite eine den Ferrisalzen organischer Säuren?) analoge Konstitution haben. Sie enthalten ein dreisäuriges Hexahypophosphito-triferri-Kation, das z. B. dem Hexaacetato-triferri-Kation der roten Ferriacetate entspricht:

$$[Fe_3(H_2PO_2)_6]$$
; $[Fe_3(CH_3.COO)_6]$;

Die Ferrihypophosphite, von denen bisher nur das von H. Rose durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf wasserhaltiges Eisenoxyd dargestellte hekannt war, bilden alle schwerlösliche, weißliche, krystallinische Pulver mit einem ganz schwachen Stich ins Rötliche. Sie sind an der Luft und in saurer Lösung ganz beständig, was im Hinblick auf die reduzierenden Eigenschaften der unterphosphorigen Säure besonders zu bemerken ist. Dies erklärt sich aber leicht damit, daß sie jenes beständige komplexe Kation enthalten.

Für unsere Untersuchung waren wir von einem Ferrihypophosphit ausgegangen, das sich beim Versetzen von Natriumhypophosphit-Lösung mit Ferrichlorid ausscheidet, und das im wesentlichen ein basisches Salz der Zusammensetzung

vorstellt.

Aus Lösungen dieses Hypophosphites in verhältnismäßig konzentrierter Schweselsäure und Überchlorsäure im Überschuß konnten wir mehrere Sulfate und ein Perchlorat der oben genannten Hexa-

¹⁾ Z. a. Ch. 106 [1919].

²) S. z. B. Weinland u. Fr. Paschen, Z. a. Ch. 92, 81 [1915].