

125. Alfred Stock, Arnold Brandt und Hans Fischer: Der Zink-Lichtbogen als Reduktionsmittel.

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

(Eingegangen am 17. Februar 1925.)

Der innerhalb einer Flüssigkeit brennende elektrische Lichtbogen ist verschiedentlich für präparative Zwecke benutzt worden. Die hohe Temperatur im Lichtbogen und die schroffe Abkühlung in der umgebenden Flüssigkeit geben Versuchsbedingungen, wie sie sich anders schwer schaffen lassen.

Die Wirkung des Lichtbogens ist entweder eine thermische, wie bei den Versuchen Tarczynskis¹⁾ über die Einwirkung des Kohle-Lichtbogens auf CCl_4 (Reaktionsprodukte: C, Cl, C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_6Cl_6) und CHCl_3 (C, HCl, CCl_4 , C_2Cl_4 usw.) oder bei der Darstellung des gelben As (C-Anode, (As + Sb)-Kathode unter CS_2)²⁾. Oder das Elektrodenmaterial reagiert mit der Flüssigkeit; Beispiele: der bekannte Vorlesungsversuch der Wassergasbildung (C-Elektroden unter Wasser), die Bildung von Kohlenzinksulfid, C_3S_2 (C-Anode, (Sb + C)-Kathode unter CS_2)³⁾, von Tellurschwefelkohlenstoff, CSte (C-Kathode, (Te + C)-Anode unter CS_2)⁴⁾, von Selenschwefelkohlenstoff, CSe (C-Kathode, (Se + C)-Anode unter CS_2)⁵⁾.

Besonders gut eignet sich der Zink-Lichtbogen für manche Reaktionen: Die Herstellung der Elektroden ist einfach, die Flüchtigkeit des Zn vorteilhaft, der Zn-Dampf reaktionsfähig.

Wir berichten heute über die Einwirkung des Zn-Lichtbogens auf CS_2 ⁶⁾, SiCl_4 , PCl_3 und BCl_3 .

I. Apparat.

Das langhalsige, in seinem unteren, 75 ccm fassenden Teile möglichst dünnwandige (höchstens $\frac{1}{2}$ mm starke) Glaskölbchen A (Abb. 1) nimmt die Flüssigkeit (50 ccm) auf. Sein Hals ist durch einen (hier nicht gezeichneten) Schliff mit der Vakuum-Apparatur⁷⁾ zu verbinden, in der die Reinigung und Untersuchung der flüchtigen Aus-

¹⁾ Z. El. Ch. **22**, 252 [1916]. Tarczynski bezeichnet diese Reaktionen als „pyrogenetische“. Doch wirkt auch bei ihnen wohl die Elektrodenkohle mit.

²⁾ Stock und Siebert, B. **38**, 966 [1905].

³⁾ Stock und Praetorius, B. **45**, 3573 [1912].

⁴⁾ Stock und Praetorius, B. **47**, 133 [1914].

⁵⁾ Stock und Willfroth, B. **47**, 147 [1914].

⁶⁾ Vorläufige Versuche über das Verhalten des CS_2 gegenüber einigen Metall-(Bi-, Cd-, Pb-, Sb-, Sn-, Zn-)Lichtbögen: Stock und Praetorius, B. **45**, 3571 [1912].

⁷⁾ Zusammenfassende Beschreibung der Vakuum-Apparatur und der Arbeitsverfahren: B. **54** (A), 142 [1921]. Ihre Kenntnis muß hier vorausgesetzt werden.

gangsmaterialien und Reaktionsprodukte erfolgen. Während der Lichtbogen-Versuche ist der Hals mit dem dreifach durchbohrten, durch ein Stück dünnen Gummischlauch abgedichteten Vulkanfiber-Stopfen B verschlossen. Dessen eine Bohrung trägt den Messinghalter (C) für die untere, feststehende Elektrode (D). Durch die mittlere Bohrung geht, möglichst reibungslos, der Messinghalter (E) für die obere, bewegliche Elektrode (F). Das obere Ende von E steht mit der Reguliervorrichtung einer Differential-Bogenlampe in Verbindung, so daß der Lichtbogen auch beim Abbrennen — richtiger: Verdampfen — der Elektroden erhalten bleibt. In der dritten Bohrung von B sitzt das gläserne T-Rohr G. Es gestattet, von H aus in die Apparatur während des Versuches Gas einzuleiten, das zwischen dem Stopfen B und dem Elektrodenhalter E entweicht; die obere, durch einen Gummistopfen zu verschließende Öffnung J dient zunächst zum Einfüllen der Flüssigkeit, beim Versuche selbst zur Einführung eines dünnen elektrischen Widerstandsthermometers, dessen Pt-Spirale sich dicht neben dem Lichtbogen befindet. Die Vulkanfiber-Führungsbuchse K besteht aus zwei durch ein Schraubchen verbundenen Backen; sie sitzt fest auf C, während E darin gleitet.

Bei den CS_2 -Versuchen, die mit größeren Flüssigkeitsmengen und in Berührung mit Luft vorgenommen werden konnten, fiel Rohr G weg; Kölbchen A war durch einen größeren Rundkolben ersetzt.

Die Lichtbogen-Versuche ließen sich nur dann längere Zeit ununterbrochen fortführen, wenn der Erhitzung der Flüssigkeit durch Kühlen entgegengearbeitet wurde. Zur Kühlung dienten fließendes Wasser oder Wasser und Eis oder Aceton und festes CO_2 . Die Reaktionsflüssigkeit wurde vom Lichtbogen hinreichend durcheinandergewirbelt, bis sie nach längerer Brenndauer des Bogens durch feste Reaktionsprodukte verschlammte und es infolgedessen geraten war, den Versuch zu beenden. Die Kühlbadflüssigkeit wurde mit dem in Abbildung 2 wiedergegebenen (ruhende Teile schraffiert), keiner weiteren Erklärung bedürftigen, messingenen Rührer aufs kräftigste gerührt. Dessen (außen und innen entgegengesetzt gestellte) Radschaufeln saugten die Badflüssigkeit außen an und trieben sie durch den inneren Rohraufsatz in schnellem Strome gegen das Reaktionsgefäß in die Höhe. Diese sehr wirksame Rührerform kann allgemein empfohlen werden. Der Erfolg der Kühlung hing in hohem Grade von der Dünnwandigkeit des Reaktionskölbchens ab. Ein Unterschied von wenigen zehnten Millimetern Wandstärke war bereits von Bedeutung. Dieser große Einfluß der Wandstärke wird selten hinreichend beachtet, so selbstverständlich er eigentlich angesichts der kleinen Wärmeleitfähigkeit des Glases ist.

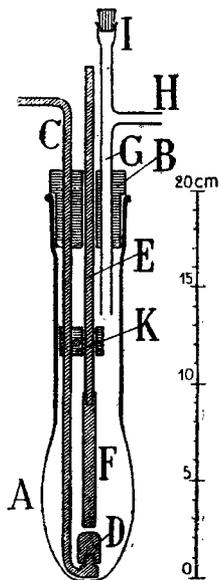


Fig. 1.

2. Die Reduktion von CS_2 zu C_3S_2 ; die Abhängigkeit der Ausbeuten von den Versuchsbedingungen⁸⁾.

Bei dieser Reaktion, für die das Ausgangsmaterial in beliebiger Menge zur Verfügung stand und bei der die Bestimmung des Reduktionsproduktes,

⁸⁾ vergl. die frühere Mitteilung B. 45, 3568 [1912]. Nähere Angaben über unsere jetzigen Versuche finden sich in der Inaugural-Dissertation von Arnold Brandt: „Reduktion von Flüssigkeiten mittels des Zink-Lichtbogens“, Berlin 1923.

des $C_3S_2^9$), wenig Schwierigkeiten bot, machten wir eine große Zahl von Versuchen unter wechselnden Verhältnissen (Zn-Elektroden verschiedener Stärke; Zn- und C-Elektroden; Vertauschung der Pole und der Elektrodenlage; Änderung der Kühlung), um die günstigsten Bedingungen zu ermitteln.

Material: Durch Schütteln mit Hg und P_2O_5 und durch Destillieren gereinigtes CS_2 ; Zn (Kahlbaum „zur Analyse“) in 6-mm-Stangen oder unter Luftabschluß zu 12-mm-Stangen umgeschmolzen; C-Elektroden: Acheson-Graphit von 12 mm Stärke.

Stromstärke: 4–5 Ampere (110-Volt-Gleichstrom mit Regulierwiderstand; 20–25 Volt Klemmspannung). Bei Versuch 14 Wechselstrom von 50 Perioden.

600-ccm-Kolben (400 ccm CS_2) und 2000-ccm-Kolben (1500 ccm und 1750 ccm CS_2), einschließlich des Halses gekühlt.

Auf S. 646–647 sind die Ergebnisse der charakteristischsten Versuche zusammengestellt (o. = oben, u. = unten).

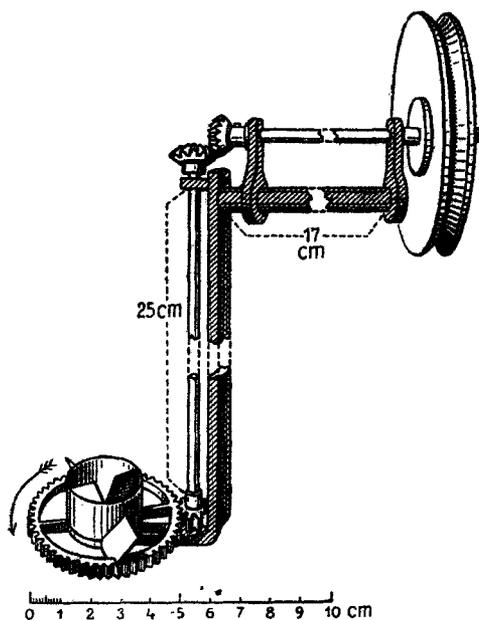


Fig. 2.

Die Versuche sind im großen und ganzen reproduzierbar, wie die Vergleichung der unter denselben Bedingungen ausgeführten a- und b-Versuche zeigt. Gelegentliche stärkere Schwankungen (vergl. 6a und 6b oder 10a und 10b) erklären sich durch Verschiedenheiten im Elektrodenabbrand. Manchmal brannten die Zn-Elektroden schief ab, oder es bildeten sich ohne erkennbare Ursache Brücken aus Zn zwischen beiden Elektroden. Diese Störungen waren selten, wenn eine Elektrode aus Graphit bestand.

Bei sonst unveränderten Verhältnissen macht es wenig aus, wenn obere und untere Elektrode miteinander vertauscht werden (vergl. 3 und 4, 5 und 6, 9 und 10). Dies gilt merkwürdigerweise auch für den Fall, daß beide Elektroden verschieden dick sind, obwohl die im CS_2 während des Versuches auftretenden Strömungen durch die Vertauschung zweifellos wesentlich beeinflußt werden.

Bei zwei gleich dicken Zn-Elektroden (1, 2) verdampft die Kathode schneller als die Anode. Beim gewöhnlichen C-Lichtbogen ist es bekanntlich umgekehrt.

⁹⁾ Als gelbes, luftbeständiges $C_3S_2Br_3$. Zwei Verfahren: a) Filtrierte CS_2 -Lösung zum Entfernen von S usw. 1 Stde. mit Hg geschüttelt, Filtrat mit überschüssigem Br versetzt und nach mehrstündigem Stehen im trocknen Luftstrom eingedampft. b) Filtrierte und nötigenfalls unter Verwendung eines Fraktionieraufsatzes auf einige hundert Kubikzentimeter eingeeigte CS_2 -Lösung im Hochvakuum bis zur völligen Trockne eingedampft; das nur CS_2 und C_3S_2 enthaltende Destillat wie bei a mit Br versetzt und weiterbehandelt; a arbeitet schneller als b, gibt aber um 1–3% zu hohe C_3S_2 -Werte.

	Anode (+)	Kathode (—)	ccm CS ₂	Brenndauer des Lichtbogens
1)	Zn 6 mm (o.)	Zn 6 mm (u.)	400	2 Stdn.
2 a)	Zn 6 mm (u.)	Zn 6 mm (o.)	400	2 Stdn.
2 b)	Zn 6 mm (u.)	Zn 6 mm (o.)	400	2 Stdn.
3 a)	Zn 6 mm (o.)	Zn 12 mm (u.)	400	2 Stdn.
3 b)	Zn 6 mm (o.)	Zn 12 mm (u.)	400	2 Stdn.
4 a)	Zn 6 mm (u.)	Zn 12 mm (o.)	400	2 Stdn.
4 b)	Zn 6 mm (u.)	Zn 12 mm (o.)	400	2 Stdn.
5 a)	Zn 12 mm (o.)	Zn 6 mm (u.)	400	2 Stdn.
5 b)	Zn 12 mm (o.)	Zn 6 mm (u.)	400	2 Stdn.
6 a)	Zn 12 mm (u.)	Zn 6 mm (o.)	400	2 Stdn.
6 b)	Zn 12 mm (u.)	Zn 6 mm (o.)	400	2 Stdn.
7)	C 12 mm (u.)	Zn 6 mm (o.)	400	2 Stdn.
8 a)	C 12 mm (o.)	Zn 6 mm (u.)	400	2 Stdn.
8 b)	C 12 mm (o.)	Zn 6 mm (u.)	400	2 Stdn.
9 a)	Zn 6 mm (o.)	C 12 mm (u.)	400	2 Stdn.
9 b)	Zn 6 mm (o.)	C 12 mm (u.)	400	2 Stdn.
10 a)	Zn 6 mm (u.)	C 12 mm (o.)	400	2 Stdn.
10 b)	Zn 6 mm (u.)	C 12 mm (o.)	400	2 Stdn.
11)	Zn 6 mm (u.)	C 12 mm (o.)	1750	10 Stdn.
12 a)	Zn 6 mm (u.)	C 12 mm (o.)	1500	2 Stdn.
12 b)	Zn 6 mm (u.)	C 12 mm (o.)	1500	5 Stdn.
12 c)	Zn 6 mm (u.)	C 12 mm (o.)	1500	5 Stdn.
13)	Zn 6 mm (u.)	C 12 mm (o.)	400	1 Stde.
Wechselstrom:				
14)	Zn 6 mm	Zn 6 mm	400	2 Stdn.

Eine dicke Zn-Elektrode verdampft langsamer als eine dünnere (vergl. 1 und 2 einerseits mit 3 und 4, andererseits mit 5 und 6). Bemerkenswert ist, wieviel schwächer auch die dünne Zn-Anode verdampft, sobald sie einer dicken Zn-Kathode gegenübersteht (vergl. 1, 2 mit 3, 4). Diese Erscheinungen sind offenbar durch die stärkere Kühlung zu erklären, welche dicke Elektroden wegen ihrer größeren Oberfläche erfahren.

Stehen sich Zn und Graphit als Elektroden gegenüber, so beträgt die kathodische Zn-Verdampfung (7, 8) fast das Dreifache der anodischen (9, 10, 11).

Bessere Kühlung (Vergrößerung der CS₂-Menge (11) oder o⁰-Bad (12)) erhöht die C₃S₂-Ausbeute. Diese sinkt wieder, zugleich mit der Zn-Ver-

	Kühlbad- temperatur	g Zn verdampft	g Zn verdampft je Stunde	mg C_3S_2 ent- stand.	mg C_3S_2 je Stde.	mg C_3S_2 je g Zn
1)	10—15 ¹⁰⁾	5.2 (+) } 7.2 (—) } 12.4	2.6 (+) } 3.9 (—) } 6.2	141	71	11
2 a)	10—15 ⁰	4.6 (+) } 6.6 (—) } 11.2	2.3 (+) } 3.3 (—) } 5.6	60	30	5
2 b)	10—15 ⁰	4.8 (+) } 7.4 (—) } 12.2	2.4 (+) } 3.7 (—) } 6.1	56	28	5
3 a)	10—15 ⁰	1.6 (+) } 1.8 (—) } 3.4	0.8 (+) } 0.9 (—) } 1.7	20	10	6
3 b)	10—15 ⁰	1.8 (+) } 2.0 (—) } 3.8	0.9 (+) } 1.0 (—) } 1.9	24	12	6
4 a)	10—15 ⁰	2.4 (+) } 2.4 (—) } 4.8	1.2 (+) } 1.2 (—) } 2.4	21	11	5
4 b)	10—15 ⁰	2.0 (+) } 2.0 (—) } 4.0	1.0 (+) } 1.0 (—) } 2.0	28	14	7
5 a)	10—15 ⁰	1.4 (+) } 6.6 (—) } 8.0	0.7 (+) } 3.3 (—) } 4.0	66	33	8
5 b)	10—15 ⁰	1.2 (+) } 6.0 (—) } 7.2	0.6 (+) } 3.0 (—) } 3.6	80	40	11
6 a)	10—15 ⁰	1.6 (+) } 6.8 (—) } 8.4	0.8 (+) } 3.4 (—) } 4.2	68	34	8
6 b)	10—15 ⁰	1.0 (+) } 6.4 (—) } 7.4	0.5 (+) } 3.2 (—) } 3.7	88	24	12
7)	10—15 ⁰	4.7 (—)	2.4 (—)	128	64	27
8 a)	10—15 ⁰	4.6 (—)	2.3 (—)	99	50	22
8 b)	10—15 ⁰	5.0 (—)	2.5 (—)	66	33	13
9 a)	10—15 ⁰	1.6 (+)	0.8 (+)	82	41	51
9 b)	10—15 ⁰	1.3 (+)	0.7 (+)	89	45	64
10 a)	10—15 ⁰	1.8 (+)	0.9 (+)	76	38	42
10 b)	10—15 ⁰	1.4 (+)	0.7 (+)	118	59	84
11)	10—15 ⁰	9.1 (+)	0.9 (+)	992	99	110
12 a)	0 ⁰	2.0 (+)	1.0 (+)	364	182	182
12 b)	0 ⁰	5.1 (+)	1.0 (+)	852	170	170
12 c)	0 ⁰	4.6 (+)	0.9 (+)	801	160	178
13)	—80 ⁰	0.4 (+)	0.4 (+)	60	60	150

Wechselstrom:

14)	10—15 ⁰	4.7 (o.) } 4.6 (u.) } 9.3	2.3 (o.) } 2.3 (u.) } 4.6	0	0	0
-----	--------------------	------------------------------	------------------------------	---	---	---

dampfung, wenn die Temperatur des Kühlbades sehr stark erniedrigt wird (—80⁰; 13).

Bei allen mit zwei Zn-Elektroden ausgeführten Versuchen (1 bis 6) ist die C_3S_2 -Ausbeute annähernd der Menge des verdampften Zn proportional; sie schwankt zwischen 5 und 12 mg C_3S_2 je g Zn.

Dies könnte vermuten lassen, daß es sich bei der C_3S_2 -Bildung mittels des Lichtbogens um eine rein thermische Reaktion zwischen CS_2 und Zn-Dampf handelt und daß dem Lichtbogen nur die Rolle der Wärmequelle zukommt. Dem widerspricht aber völlig die überraschende Tatsache, daß

¹⁰⁾ Fließendes Wasser.

beim Wechselstrom-Lichtbogen (14) trotz starker Zn-Verdampfung überhaupt kein C_3S_2 gebildet wird. Am Zustandekommen der Reaktion müssen also Elektrizitäts- (Elektronen-) Wirkungen beteiligt sein.

Die günstigsten Bedingungen für die praktische C_3S_2 -Gewinnung entsprechen Anordnung 12: 1500 ccm CS_2 ; 0° -Bad; 6-mm-Zn-Anode, 12-mm-Graphit-Kathode. Die C_3S_2 -Ausbeute, 180 mg je g verdampftes Zn, beträgt fast 50 % der nach der Gleichung $3 CS_2 + 4 Zn = C_3S_2 + 4 ZnS$ berechneten. Dieses Verfahren ist dem früher angegebenen vorzuziehen, weil es die umständliche Herstellung der Sb-Graphit-Elektroden vermeidet. Es macht nun keine Schwierigkeiten mehr, C_3S_2 in größeren Mengen darzustellen.

3. $SiCl_4$ und der Zn-Lichtbogen.

Ähnlich wie S läßt sich auch Cl, als $ZnCl_2$, durch den Zn-Dampf binden. Aus $SiCl_4$ entstehen im Zn-Lichtbogen Si_2Cl_6 (bei Gegenwart von O auch Si_2Cl_6O) und Spuren noch weniger flüchtiger Chloride (wohl Si_3Cl_8 und dergl.). Die Ausbeute ist schlechter als beim C_3S_2 . Für die praktische Darstellung des Si_2Cl_6 (das bei der Chlorierung des Si als Nebenprodukt erhalten wird) kommt dieser Weg kaum in Frage. Wir beschäftigten uns mit der Reaktion eingehender, weil wir Erfahrungen für die späteren Versuche mit PCl_3 und BCl_3 sammeln wollten.

Als Ausgangsmaterial diente $SiCl_4$, das durch gewöhnliche fraktionierte Destillation und durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum gereinigt war, bis es in allen Fraktionen die 0° -Tension 77.0 mm und den Schmp. -68.3° bis -68.4° besaß¹¹⁾.

Für die Trennung von $SiCl_4$ und Si_2Cl_6 und für die quantitative Bestimmung des Si_2Cl_6 in Gemischen beider Chloride bedurfte es einiger besonderer Versuche.

Die Analyse gründete sich auf die Zersetzung der Chloride durch 20-proz. Natronlauge und auf die Messung des aus dem Si_2Cl_6 dabei entstehenden H: $Si_2Cl_6 + 10 NaOH = 6 NaCl + 2 Na_2SiO_3 + 4 H_2O + H_2$ ¹²⁾. $SiCl_4$ reagiert mit der Lauge natürlich ohne H-Entwicklung: $SiCl_4 + 6 NaOH = 4 NaCl + Na_2SiO_3 + 3 H_2O$.

Wir isolierten aus käuflichem Si_2Cl_6 , das noch etwa 4 % $SiCl_4$ enthielt, ein Präparat, dessen Fraktionen durchweg bei $+10^0$ 2 $\frac{1}{2}$ mm Tension hatten und bei etwa -1^0 schmolzen, dem bisher in der Literatur für reines Si_2Cl_6 angegebenen Schmelzpunkt. Eine nochmals in zwei Fraktionen zerlegte

¹¹⁾ Es war frei von Si_2Cl_6 : Beim Zersetzen mit Natronlauge entstand kein H.

¹²⁾ Ausführung der Analyse nach dem Vakuum-Verfahren: Etwa 5 ccm 20-proz. Natronlauge im Reaktionsrohr von 250 ccm, das durch eine Capillare mit der Vakuum-Apparatur in Verbindung stand und eine zweite, feine Capillare trug. Natronlauge im Vakuum entlüftet, mit flüssiger Luft gekühlt (Umschwenken während des Gefrierens vermied sonst unausbleibliches Springen des Gefäßes); abgewogenes Si_2Cl_6 oberhalb der Lauge an der Gefäßwandung kondensiert. Capillare abgeschmolzen. Beim Auftauen reagierte das langsam herunterfließende Chlorid mit der noch erstarrten Natronlauge ohne stärkere Erwärmung. Nach dem Auftauen Benetzen der gesamten Gefäßwandungen mit der Lauge, um auch die vom Wasserdampf hydrolysierten Substanzteile völlig zu zersetzen. Glatte vollständige Lösung. Lauge wieder in flüssiger Luft zum Gefrieren gebracht. Rohr mit Vakuum-Rohröffner an der Vakuum-Apparatur geöffnet; H abgepumpt und über Hg gemessen.

Mittelfraktion dieses Si_2Cl_6 hatte folgende, bei beiden Fraktionen übereinstimmende Tensionen:

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
1	2	2½	4	5	6	8	14	24	37½ mm
70°	80°	90°	100°	110°	115°	125°	135°	145°	
59	90	129	184 mm	26	30	40	53½	69 cm;	

$$\text{Tensionsgleichung: } \log p = -2537.4 \cdot \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.005466 T + 6.6084,$$

Siedepunkt bei 760 mm: 147° (Literatur: 146—148°).

Trotz seiner Vertrauen erweckenden Konstanten war dieses Präparat noch nicht ganz rein. Wahrscheinlich enthielt es Spuren $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$ (Hexachlor-disiloxan), das sich immer neben Si_2Cl_6 bildet, sobald auch nur die geringsten Mengen H_2O oder O zugegen sind. $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ und Si_2Cl_6 sind wegen ihrer bei tieferen Temperaturen fast genau übereinstimmenden Flüchtigkeit¹³⁾ durch Vakuum-Destillation nicht zu trennen. Ein sicher $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ -freies Si_2Cl_6 , das wir nach dem Lichtbogen-Verfahren aus SiCl_4 erhielten, zeigte den Schmelzpunkt +2.5° (s. weiter unten).

Ein Beispiel veranschauliche Ausführung und Verlauf der Lichtbogen-Behandlung. Wir wählen einen Versuch, bei dem wir mit Stickstoffatmosphäre arbeiteten und reines Si_2Cl_6 erhielten.

Das Kölbchen A (Abb. 1) wurde mit etwa 50 ccm (81 g) SiCl_4 beschickt. Die untere, ruhende Kathode D (12 mm dick, 15 mm hoch; obere Kanten abgerundet) bestand aus Al (99.5 % Al, 0.2 % Fe, 0.25 % Si); die bewegliche Anode F aus einer 7 cm langen, 6 mm dicken Zn-Stange. Diese Anordnung hatte sich bei Vorversuchen mit verschiedenen Elektroden (Zn-Zn, Zn-Graphit, Zn-Fe) als die vorteilhafteste erwiesen. Beide Elektroden waren gewogen und gut zentriert. Das über den Stopfen B herausragende Ende des Elektrodenhalters E trug eine mm-Teilung, die gestattete, das Verdampfen der Zn-Elektrode im Laufe des Versuches zu verfolgen. Von H aus wurde ein N-Strom (3—4 Blasen je Sekunde; einer Bombe entnommen, durch Überleiten über dunkelrotglühendes Cu-Drahtnetz und Durchleiten durch flüssige Luft von O und H_2O befreit) durch die Apparatur geleitet. Das mit dem oben beschriebenen Rührer kräftig gerührte Kühlbad (vierwandiges durchsichtiges Vakuumgefäß) bestand aus Aceton, dessen Temperatur während des ganzen Versuches auf -75° bis -80° gehalten wurde. Thermolement im Kühlbad; Pt-Widerstands-Thermometer im SiCl_4 . Das Kölbchen steckte auch mit dem Hals in der Kühlflüssigkeit. Der Lichtbogen wurde erzeugt, sobald sich das SiCl_4 auf etwa -55° abgekühlt hatte, und dauernd mit 4—4.2 Ampere bei 20—24 Volt Klemmenspannung gespeist. Bald nach dem Einschalten des Stromes erfüllte sich das SiCl_4 mit graubraunen Wolken Kondensations- und Reaktionsprodukte, so daß der rote Lichtbogen nicht mehr zu sehen war. Sein ruhiges Weiterbrennen ließ sich am Gleichbleiben der Stromstärke und der Klemmenspannung erkennen. Meist brannte er während der Stunde, die ein Versuch dauerte, ohne jede Störung fort. Gelegentliches Abreißen des Bogens oder Kurzschluß der Elektroden wurde durch leichtes Bewegen der Anode beseitigt.

¹³⁾ Tensionen des $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ (Stock, Somieski und Wintgen, B. 50, 1762 [1917]):

0°	10°	20°	30°	50°	70°	100°	130°
1½	3	6	14½	34	84 mm	25	63 cm,

Häufigere Kurzschlüsse waren schädlich, da sie unregelmäßiges Abbrennen der Zn-Elektrode, immer neue Kurzschlüsse, übermäßige Schlamm- bildung, schlechte Kühlung und kleine Si_2Cl_6 -Ausbeuten verursachten. Nach 1 Stde. wurde der Versuch abgebrochen; die Flüssigkeit verschlammte dann stark, und der Bogen brannte nicht mehr ordentlich. Im übrigen wußten wir aus Vorversuchen, daß der Si_2Cl_6 -Gehalt, sobald er eine gewisse Höhe erreicht hatte, auch dann nicht mehr größer wurde, wenn die vom Schlamm ab- filtrierte Flüssigkeit von neuem mit dem Lichtbogen behandelt wurde. Das Si_2Cl_6 schien dann nach $2\text{Si}_2\text{Cl}_6 = 3\text{SiCl}_4 + \text{Si}$ zu zerfallen, wie es dies auch sonst beim Erhitzen tut. Die Temperatur des SiCl_4 stieg während der Behandlung mit dem Lichtbogen langsam an, hielt sich lange auf etwa -15° und näherte sich zuletzt 0° ; vom Siedepunkt des SiCl_4 (57°) blieb sie weit entfernt.

Wir nahmen nun das Reaktionsgefäß von der Lichtbogen-Apparatur ab und setzten es mit seinem Schliif (Dichtung mit Marineleim) an die Vakuum-Apparatur, in der Untersuchung und Aufarbeitung der Reaktions- produkte erfolgten. Die Elektroden wurden vom anhaftenden grauen Schlamm befreit und zurückgewogen. Einständiges Brennen des Lichtbogens ver- ringerte das Gewicht der Zn-Anode um $1\frac{1}{2}$ g, dasjenige der Al-Kathode um höchstens $\frac{1}{10}$ g¹⁴⁾.

Behandlung der Reaktionsprodukte: Wir kühlten den Kolben¹⁵⁾, eva- kuierten die Apparatur und destillierten alles Flüchtige ab, indem wir die fortgehenden Dämpfe fraktioniert kondensierten. Das Destillationsgut wurde von anfangs -50° zuletzt bis auf $+50^\circ$ gebracht, eine erste Vorlage (I) auf -55° , eine zweite (II) auf -180° (flüssige Luft) gehalten. In 5–6 Stdn. war der Rückstand im Kolben ganz trocken, ein bräunlichgraues Pulver (ZnCl_2 , AlCl_3 , Si, Zn).

Vorlage I enthielt 1–2 ccm (flüssig): die Hauptmenge des Si_2Cl_6 , neben SiCl_4 ; in II war SiCl_4 mit sehr wenig Si_2Cl_6 (etwa 0.1 %) ¹⁶⁾.

Der Inhalt von I wurde mit entsprechenden Fraktionen anderer Dar- stellungen vereinigt und diente zur Isolierung des Si_2Cl_6 durch wiederholtes Destillieren und fraktioniertes Kondensieren¹⁷⁾.

Wir bekamen so z. B. aus 4 ccm des Si_2Cl_6 - SiCl_4 -Gemisches 0.6 ccm = ca. 1 g eines Si_2Cl_6 , das recht einheitlich war, wie die Fraktionierung bewies¹⁸⁾ (10^0 -Tension des Si_2Cl_6 : $2\frac{1}{2}$ mm):

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7
Volumen	0.03	0.04	0.07	0.04	0.04	0.06	0.05 ccm
Tension bei 10^0	4.0	2.7	2.5	3.0	2.3	2.3	3.0 mm
Fraktion	8	9	10	11	12	13	
Volumen	0.03	0.07	0.06	0.06	0.04	0.01	ccm
Tension bei 10^0	2.5	2.5	2.3	3.0	2.5	2.3	mm.

¹⁴⁾ Bei weniger reinem Al war die Gewichtsabnahme größer.

¹⁵⁾ mit flüssiger Luft oder, weil er hierbei wegen des Festwerdens des SiCl_4 leicht sprang, mit CO_2 -Aceton; in diesem Falle wurde eine Vorlage mit flüssiger Luft ein- geschaltet, damit kein SiCl_4 in die Hg-Pumpe gelangte.

¹⁶⁾ 1.4422 g lieferten, in der oben beschriebenen Weise mit Natronlauge zersetzt, 0.15 ccm H, entsprechend 0.12 % Si_2Cl_6 .

¹⁷⁾ Destillationsgut: -50° ; Vorlage I: -57° , Vorlage II: -180° .

¹⁸⁾ Die unregelmäßigen Schwankungen der Tensionen erklären sich durch die überaus große H_2O -Empfindlichkeit des Si_2Cl_6 (vom Glase gebundenes H_2O), wie sie sich auch beim SiCl_4 , SiHCl_3 , PCl_3 u. dergl. findet.

Die Tensionen waren praktisch gleich den früher (s. oben) an demjenigen Si_2Cl_6 gefundenen, das wir durch Reinigen des käuflichen Präparates dargestellt hatten. Unser jetziges Präparat konnte, seiner Darstellung nach, bei der O ganz ausgeschlossen blieb, kein $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ enthalten; dies bestätigte die Analyse¹⁹⁾. Und doch war es auch noch nicht völlig rein, wie die folgenden mit besonderer Sorgfalt ausgeführten²⁰⁾ Schmelzpunktsbestimmungen (a) Temperatur des ersten Feuchtwerdens, b) des Zusammenfallens [Sinterns], c) des völligen Schmelzens²¹⁾ bewiesen:

Fraktion	1	2	3	4	5
Volumen	0.05	0.07	0.04	0.04	0.06 ccm
a) Feuchtwerden	unter -2.5°	-2.5°	-2.9°	-1.1°	$+0.4^{\circ}$
b) Sintern	-2.3°	$+0.2^{\circ}$	$+1.0^{\circ}$	$+1.4^{\circ}$	$+1.8^{\circ}$
c) Klare Schmelze	$+1.8^{\circ}$	$+2.0^{\circ}$	$+1.9^{\circ}$	$+2.0^{\circ}$	$+2.4^{\circ}$
Fraktion	6	7	8	9	10
Volumen	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05 ccm
a) Feuchtwerden	$+1.8^{\circ}$	$+1.0^{\circ}$	$+0.5^{\circ}$	$+0.2^{\circ}$	-0.7°
b) Sintern	$+2.1^{\circ}$	$+1.9^{\circ}$	$+1.7^{\circ}$	$+1.5^{\circ}$	$+1.1^{\circ}$
c) Klare Schmelze	$+2.5^{\circ}$	$+2.5^{\circ}$	$+2.5^{\circ}$	$+2.3^{\circ}$	$+2.2^{\circ}$

Die Zahlen zeigen einerseits, daß das Si_2Cl_6 noch Spuren sowohl leichter flüchtiger (wohl HCl und SiCl_4) wie weniger flüchtiger (Si_3Cl_8 oder dergl.) Verunreinigungen enthielt, andererseits, daß der wahre Schmelzpunkt des Si_2Cl_6 (vergl. Fraktion 6) $+2.5^{\circ}$ und nicht -1° ist, wie die bisherigen Literaturangaben lauteten.

Die Si_2Cl_6 -Ausbeute blieb weit hinter der nach der Gleichung $2\text{SiCl}_4 + \text{Zn} = \text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{ZnCl}_2$ möglichen zurück. So erhielten wir nach Verdampfen von 5.2 g Zn $1\frac{1}{2}$ g Si_2Cl_6 , während sich $21\frac{1}{2}$ g hätten bilden können. Viel SiCl_4 reagierte nach: $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} = \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$; der feste Reaktionsrückstand enthielt große Mengen Si.

Das verdampfte Elektrodenmetall ging größtenteils, manchmal fast ganz in ZnCl_2 und AlCl_3 über. So fanden wir bei einem Versuch, bei dem 1.55 g Zn und 0.11 g Al verdampft waren, im wäßrigen Auszug der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte 2.20 g Cl. Bei quantitativer Umwandlung der Metalle in Chlorid mußten 2.12 g Cl (1.68 g als ZnCl_2 , 0.44 g als AlCl_3) gebunden werden. In anderen Fällen enthielt der Schlamm auch viel freies Zn.

Wurde die Lichtbogenbehandlung des SiCl_4 statt unter N bei Zutritt von Luft oder in O vorgenommen, so bildete sich außer Si_2Cl_6 auch $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$. Nachdem das SiCl_4 in der geschilderten Weise durch fraktioniertes Destillieren und Kondensieren entfernt war, blieben Gemische zurück, die 30–40% Si_2Cl_6 und 70–60% $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$ enthielten, wie die Analysen (Cl-Bestimmung, Zersetzen mit Natronlauge und Messen des H) und die physikalischen Konstanten mit Sicherheit ergaben²²⁾.

¹⁹⁾ 0.1665 g gaben bei der Zersetzung mit Natronlauge 13.72 ccm reinen H (für Si_2Cl_6 ber.: 13.87 ccm); die alkalische Lösung (je 100 ccm von insgesamt 250 ccm) lieferte: I. 0.2114 g, II. 0.2111 g AgCl, entspr. I. 0.0523 g, II. 0.0522 g Cl (ber.: 0.0527 g).

²⁰⁾ 3-Liter-Bad (Eis-NaCl-Lösung), stark gerührt; Erwärmung: $\frac{1}{10}^{\circ}$ je Minute, Temperaturmessung mit CS_2 -Tensionsthermometer.

²¹⁾ Ein äußerst empfindlicher Maßstab für die Einheitlichkeit eines Stoffes, vergl. Stock: „Die Sinterpunktskurve usw.“, B. 42, 2059 [1909].

²²⁾ Die Tensionen lagen bei allen Temperaturen zwischen denen des Si_2Cl_6 und $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$, und zwar den letzteren näher. Die Schmelzpunkte schwankten zwischen -4° und -45° (Si_2Cl_6 : $+2.5^{\circ}$; $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$: -33°).

Es zeigte sich hier wieder deutlich, wie leicht $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$ entsteht und wie groß die Neigung des Si zur Bildung der Siloxan-Kette $:\text{Si}-\text{O}-\text{Si}:$ ist.

4. PCl_3 und der Zn-Lichtbogen.

Das Arbeiten mit der Vakuum-Apparatur war hier dadurch etwas erschwert, daß PCl_3 langsam mit Hg reagiert und es verschmiert. Dies war in hohem Maße bei dem käuflichen Chlorid der Fall, in viel geringerem bei Präparaten, die wir aus jenem durch langsame fraktionierte Destillation²³⁾ gewannen. Besonders schwach reagierte mit Na-Amalgam behandeltes PCl_3 (vergl. Abschnitt 6). Jedoch auch das sorgfältigst gereinigte griff das Hg allmählich an. Nach Wolf²⁴⁾ entstehen aus PCl_3 und Hg roter P und HgCl . Bei diesen Reaktionen scheint Verunreinigung des PCl_3 durch eine etwas weniger flüchtige Verbindung, vielleicht P_2Cl_4 , eine Rolle zu spielen. Wie weiter unten gezeigt wird, wirkt P_2Cl_4 besonders stark auf Hg ein. Vermutlich bildet sich P_2Cl_4 (oder ein ähnliches von PCl_3 verschiedenes Chlorid) vorübergehend aus PCl_3 und Hg. Dafür spricht folgender Versuch:

Wir schüttelten 2.1328 g reines (mit Na-Amalgam vorbehandeltes) PCl_3 mit 10 ccm reinem Hg 18 Stdn. im evakuierten Rohr bei Zimmertemperatur, wobei ein schwärzliches Pulver entstand. Danach ließen sich 2.0720 g PCl_3 abdestillieren (0.0608 g hatten reagiert), in dem durch Tensionsmessungen (0^o-Tension aller Fraktionen: 37.0 mm) keine Verunreinigung nachzuweisen war, das aber Hg erheblich stärker verschmierte als das Ausgangspräparat. Auch die um einige zehntel Grad zu niedrigen Schmelzpunkte der letzten Fraktionen (-91.4° , -91.6° ; reines PCl_3 schmilzt nach unseren Versuchen bei -90.6° bis -91.2° ²⁵⁾) deuteten auf eine Beimengung hin, die den Umständen nach nur ein flüchtiges P-Chlorid von höherem Siedepunkte sein konnte.

Die Arbeitsweise bei der Einwirkung des Zn-Lichtbogens auf das PCl_3 war dieselbe wie beim SiCl_4 : 50 ccm PCl_3 ; Al-Kathode von 12 mm Durchmesser, darüber 6 mm dicke Zn-Anode; N-Atmosphäre; Stromstärke: 4–5 Ampere; Kühlbad von -75° ; Temperatur des PCl_3 beim Versuch langsam von -60° auf $+10^{\circ}$ steigend. Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Brennen des Lichtbogens bildeten sich auf den Elektroden isolierende Überzüge, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte. Es waren 0.8477 g Zn und 0.0117 g Al verdampft (Verdampfung des Zn ähnlich wie beim SiCl_4 , des Al weit kleiner). In der Flüssigkeit hatte sich ein dunkelbrauner Niederschlag gebildet, zum großen Teile farblos P.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden wieder in der Vakuum-Apparatur fraktioniert (Destillationsgut: -60° bis -15° ²⁶⁾; Vorlage I: -45° , II: -180°). Sie bestanden zum weitaus größten Teile aus unver-

²³⁾ mit dem Hahnschen Aufsatz, der mit einem bei 75° siedenden Gemisch von 90% Alkohol und 10% Aceton gefüllt war.

²⁴⁾ B. 48, 1279 [1915].

²⁵⁾ Die Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt des PCl_3 gehen außerordentlich auseinander, was beweist, wie schwer der Stoff zu reinigen ist. Nach älteren Autoren soll PCl_3 unter -115° schmelzen. Die neuesten Angaben sind: -95.1° (Körber, Nachr. K. Wiss. Göttingen 1912, 1) und -90.0° (Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. 27, 334 [1913]).

²⁶⁾ Stärker wurde beim ersten Destillieren nicht erwärmt, damit sich kein farblos P verflüchtigte. Beim weiteren Fraktionieren des Destillats: -50° bis Zimmertemperatur.

ändertem PCl_3 und aus einer kleinen Menge eines weniger flüchtigen Stoffes, offenbar im wesentlichen P_2Cl_4 ²⁷⁾. Ergebnis der letzten Fraktionierung:

Fraktion	I bis 3	4 bis 28	29	30	31	32	33
Volumen (flüssig), ccm	zus. 0.09	zus. ca. 1.2	0.01	0.015	0.015	0.02	0.01
o ^o -Tension, mm	.37.5 bis 37.0	36.0 bis 34.0	33.0	20.0	7.0	unter 1	unter 1
Schmelzpunkt	—92.0 ^o	—90.6 ^o	—	—53.2 ^o	—41.9 ^o	—28.4 ^o	—28.9 ^o .
	bis —90.7 ^o	bis —92.0 ^o					

Die vier letzten Fraktionen wurden vereinigt und noch mehrmals fraktioniert kondensiert²⁸⁾. Wir erhielten schließlich 0.03 ccm = 0.0414 g einer bei —28^o schmelzenden Flüssigkeit von der o^o-Tension 5 mm. Sie wurde zur Analyse im Vakuum mit luftfreiem H_2O zersetzt. In der schwach gelblich getrübbten Lösung bestimmten wir nach Filtrieren das Cl; gef. 0.1189 g AgCl , entspr. 0.0294 g Cl (ber. für P_2Cl_4 : 0.0288 g Cl, für PCl_3 : 0.0321 g Cl). Es handelte sich also ersichtlich um (noch PCl_3 -haltiges) P_2Cl_4 ²⁹⁾. Dieses reagierte mit Hg wesentlich schneller als PCl_3 .

Die Wirkung des Zn-Lichtbogens auf PCl_3 ist ähnlich wie beim SiCl_4 . Hauptreaktion:



daneben in kleinem Umfang:



5. BCl_3 und der Zn-Lichtbogen.

Diese Reaktion führte zu B-Verbindungen bisher nicht bekannter Art.

BCl_3 enthält von der Darstellung her immer SiCl_4 ³⁰⁾, dessen Beseitigung die allergrößten Schwierigkeiten macht. Wir gingen von käuflichem BCl_3 mit über 2% SiCl_4 aus und reinigten es durch häufig wiederholtes fraktioniertes Kondensieren³¹⁾ in der Vakuum-Apparatur, bis es nur noch 0.02% Si, entspr. 0.13% SiCl_4 , enthielt. Von diesem Präparat destillierten wir die Hälfte (50 ccm) bei —80^o langsam ab. Sie diente für die folgenden Versuche. Wegen des niedrigen Siedepunktes (12^o) wurde auch das Einfüllen des BCl_3 in das Reaktionsgefäß durch Destillation im Vakuum vorgenommen.

Die Lichtbogen-Behandlung ging in der üblichen Weise vor sich: 50 ccm BCl_3 ; 6-mm-Zn-Anode (oben), 12-mm-Al-Kathode; N-Atmosphäre; 4 Ampere; Kühlbad von —80^o; BCl_3 -Temperatur bei 1-stdg. Brennen des Bogens langsam von —70^o bis —10^o steigend. Der leuchtend violette Lichtbogen brannte ohne jede Unterbrechung, gleichmäßiger als beim SiCl_4 und PCl_3 , $\frac{3}{4}$ —1 Stde. lang. Stündlich verdampften wieder ca. 1 $\frac{1}{2}$ g Zn. Dabei bildete sich grauschwarzer Schlamm, der etwa die Hälfte des verdampften Zn als ZnCl_2 enthielt; beim Behandeln mit Salzsäure hinterließ er einen dunkelbraunen, Zn- und Cl-freien, in Salpetersäure löslichen Rückstand: Bor.

²⁷⁾ Besson und Fournier, C. r. 150, 102 [1910]; durch dunkle elektrische Entladung aus PCl_3 und H; Schmp. —28^o; noch wenig untersucht.

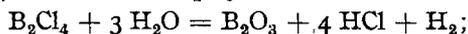
²⁸⁾ Destillationsgut: —20^o bis Zimmertemperatur; Vorlage I: —35^o, II: —180^o.

²⁹⁾ Der Schmelzpunkt des reinen P_2Cl_4 dürfte höher sein als —28^o.

³⁰⁾ Si-Gehalt des für die Gewinnung des B verwendeten Mg; Abgabe von Si aus den SiO_2 -haltigen Gefäßen bei der Chlorierung des B; vergl. Stock und Kuß, B. 56, 1463 [1923].

³¹⁾ Destillationsgut: —85^o bis —80^o; Vorlage I: —95^o bis —90^o, II: —180^o.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte bestanden zum weitaus größten Teile aus unverändertem BCl_3 . Daneben enthielten sie das im BCl_3 noch vorhanden gewesene SiCl_4 und ein neues Borchlorid, B_2Cl_4 . Dieses reagierte mit Natronlauge³²⁾ ähnlich wie Si_2Cl_6 :



aus dem entwickelten H-Volumen ergab sich die Menge B_2Cl_4 . Die 0°-Tensionen betragen: 477 mm beim BCl_3 , 77 mm beim SiCl_4 , etwa 40 mm beim B_2Cl_4 . Dementsprechend ließ sich BCl_3 durch fraktionierte Destillation ziemlich gut entfernen, SiCl_4 aber blieb größtenteils bei dem schwerer flüchtigen neuen Chlorid.

Wir erhielten bei einem Versuch (1.38 g Zn in 45 Min. verdampft) nach mehrfachem Fraktionieren (Bad-Temperaturen wie bei der Reinigung des BCl_3) als Nachlauf 0.06 ccm einer Flüssigkeit von der 0°-Tension 77 mm und dem Schmelzpunkt -103° (BCl_3 schmilzt bei -107° , SiCl_4 bei -69°); sie bestand aus etwa 65 % B_2Cl_4 , 12 % BCl_3 und 23 % SiCl_4 ³³⁾. Nachdem die flüchtigere Hälfte abdestilliert worden war, blieb ein Rückstand von 0.03 ccm, der 40 mm 0°-Tension hatte und bei etwa -100° schmolz. Dies dürften ungefähr die Konstanten des B_2Cl_4 sein.

Das BCl_3 wurde nun viermal hintereinander mit dem Zn-Lichtbogen behandelt, indem wir jedesmal alles Flüchtige von den festen Reaktionsprodukten abdestillierten, das Destillat fraktioniert kondensierten, den Nachlauf (je 1—2 ccm) zur Seite stellten und den Rest in das inzwischen wieder gereinigte Reaktionsgefäß zurückdestillierten. Die Nachläufe wurden vereinigt und weiterer Fraktionierung unterzogen. Schließlich erhielten wir 0.15 ccm, die zu den folgenden Versuchen benutzt wurden. Fraktionierte Destillation:

Fraktion	Bad-temperatur	Destill.-Dauer	Volumen	0°-Tension	Schmelzpunkt
1.	-61°	8 Min.	0.03 ccm	46.2 mm	-97°
2.	-58°	7 Min.	0.03 ccm	45.8 mm	-96°
3.	-56°	7 Min.	0.05 ccm	44.1 mm	-95°
4.	Zimmertemp.	—	0.03 ccm	40.7 mm	-98°

Tensionen (an Fraktion 3 gemessen):

-70°	-60°	-50°	-40°	-30°	-20°	-10°	-5°	0°	$+5^\circ$	$+10^\circ$
$\frac{1}{2}$	1	2	3	7	15	25	33	44	56	75 mm.

Gasdichte (aräometrisch bestimmt, nach dem kürzlich³⁴⁾ beschriebenen Verfahren): Da auch dieses Chlorid (wie BCl_3 , SiCl_4 u. dergl.) überaus H_2O -empfindlich ist, bildeten sich während der Messungen kleine HCl -Mengen (Tension nach der Messung um einige Millimeter höher als vorher), die die Dichte etwas herabdrückten. Für die Bestimmungen dienten je 0.015 ccm, entspr. 0.023 g (3 ccm Gas von 0°, 760 mm) Substanz.

Gasdruck bei Nullstellung des Gasaräometers:

	a) Luft, vor der Messung	b) Substanz	c) Luft, nach der Messung	Gasdichte
I.	172.5 mm	33.3 mm	172.6 mm	0.00676
II.	174.9 mm	33.1 mm	174.9 mm	0.00680.

³²⁾ Mehrstündiges Erhitzen mit 10-proz. Lauge auf 70° ; die anfangs starke H-Entwicklung hörte bald auf.

³³⁾ 0.0921 g Sbst. gaben 8.25 ccm H (entspr. 0.0602 g B_2Cl_4) und enthielten 0.0787 g Cl und 0.0090 g B; für das angegebene Gemisch berechnet: 8.25 ccm H, 0.0796 g Cl und 0.0090 g B.

³⁴⁾ B. 57, 567 [1924].

Hieraus ergibt sich als Molekulargewicht: I. 152, II. 153, ber. für B_2Cl_4 : 163.
Flüssigkeitsdichte bei 0° : etwa 1.50.

Analysen: a) 0.0739 g Sbst. gaben, mit Natronlauge erwärmt, 9.07 ccm H, entspr. 0.0661 g B_2Cl_4 , und enthielten 0.0091 g B und 0.0614 g Cl. Dies entspricht etwa einem Gemisch von 89 % B_2Cl_4 und 11 % $SiCl_4$ ³⁵⁾, für welches sich 9.1 ccm H, 0.0087 g B und 0.0638 g Cl berechnen. — b) 0.0720 g Sbst. lieferten 0.0027 g SiO_2 , entspr. 0.0076 g $SiCl_4$, d. i. einem Gehalt von 11 % $SiCl_4$, in Übereinstimmung mit den Analysendaten a.

Wenn dieses B_2Cl_4 auch noch durch $SiCl_4$ verunreinigt war, so ließen sich doch bereits einige charakteristische Eigenschaften der neuen Verbindung feststellen.

B_2Cl_4 zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur langsam. Die Tension steigt allmählich; es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Bei 12-stdg. Erhitzen von 0.03 ccm im Einschlußröhrchen auf 200° bildete sich ein gelblicher Beschlag. Der flüchtige Teil des Rohrinhalts war jetzt BCl_3 (neben $SiCl_4$); seine Tension betrug bei -36° 89 mm³⁶⁾ (BCl_3 bei -35° : 89 mm). Aus dem nichtflüchtigen, an der Luft nicht rauchenden Rückstand entstand bei Berührung mit H_2O etwas HCl . Er enthielt also Cl-armes Borchlorid, vielleicht auch Bor. Das B_2Cl_4 zerfällt offenbar in Richtung der Reaktion: $B_2Cl_4 \rightarrow B + BCl_3$.

Durch H_2O wird B_2Cl_4 unter Entstehung von HCl gelöst. 0.072 g entwickelten, mit einigen Kubikzentimetern H_2O zusammengebracht, bei Zimmertemperatur nur Spuren H und auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° nur 0.9 ccm H, während bei vollständiger Zersetzung zu Borsäure und H ($B_2Cl_4 + 3 H_2O = B_2O_3 + 4 HCl + H_2$) das 10-fache dieses Volumens hätte entstehen müssen. Die wäßrige Lösung reduzierte stark: $KMnO_4$ sofort in der Kälte, $AgNO_3$ ebenfalls in der Kälte zu Ag , $CuSO_4$ in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zu Cu , $HgCl_2$ zu $HgCl$. Mit Ni-Salz-Lösung gab sie den für manche „Hypoborate“ charakteristischen schwarzen Ni-Borid-Niederschlag nicht. Bei längerem Stehen an der Luft oxydierte sie sich und enthielt dann nur noch Borsäure. Wurde sie mit $NaOH$ alkalisch gemacht, so trat starke H-Entwicklung ein.

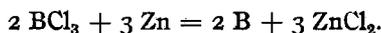
B_2Cl_4 gibt also mit H_2O eine zweifellos noch die Bindung B—B enthaltende Verbindung: ($B_2(OH)_4$?), die an sich ziemlich haltbar, aber nicht imstande ist, H_2O -beständige Salze zu bilden. Ebenso steht es ja mit den entsprechenden Si-Verbindungen, z. B. $Si_2O_2(OH)_2$.

Von den B-Hydriden abgesehen, sind B_2Cl_4 und sein Hydrolyseprodukt die ersten Beispiele für die Verkettung von B-Atomen. Weiteren Versuchen muß es vorbehalten bleiben, diese bemerkenswerten Verbindungen rein darzustellen und die Eigenschaften näher zu studieren.

Wie die mitgeteilten Zahlen zeigen, reagiert nur ein kleiner Teil des BCl_3 bei der Einwirkung des Zn-Lichtbogens nach



weit mehr reagiert auch hier unter Bildung des Elementes:



³⁵⁾ Es ist anzunehmen, daß die Substanz auch noch Spuren (aus dem $SiCl_4$ durch den Zink-Lichtbogen gebildetes) Si_2Cl_6 enthielt.

³⁶⁾ nach Abdestillieren von Spuren HCl , die entstanden waren.

6. Die Einwirkung von Na-Amalgam auf SiCl_4 , PCl_3 und BCl_3 .

Diese Reaktionen seien im Anschluß an die Lichtbogen-Versuche kurz behandelt. Unsere Hoffnung, dabei zu einer vorteilhafteren Darstellung von Si_2Cl_6 , P_2Cl_4 und B_2Cl_4 zu kommen, haben sie nicht erfüllt.

Die Arbeitsweise war die bei früherer Gelegenheit benutzte³⁷⁾. Luft blieb ausgeschlossen; das Vakuum-Verfahren gestattete die quantitative Verfolgung aller Vorgänge.

a) SiCl_4 ³⁸⁾. Ein Beispiel: 1.735 g SiCl_4 wurden mit ca. $\frac{1}{4}$ -proz. Na-Amalgam (0.314 g Na in 10 ccm Hg) 7 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dabei entstanden aus den unvermeidlichen Spuren HCl 0.3 ccm H. An Flüchtigem enthielt das Reaktionsgefäß im übrigen 1.177 g unverändertes SiCl_4 mit nur Spuren einer weniger flüchtigen Beimengung (Si_2Cl_6 oder dergl.)³⁹⁾. Verschwunden: 0.56 g SiCl_4 . Die fast ausschließliche Hauptreaktion war: $\text{SiCl}_4 + 4 \text{Na} = \text{Si} + 4 \text{NaCl}$. Falls alles angewandte Na so reagiert hatte, mußten 0.58 g SiCl_4 verschwinden, in Übereinstimmung mit dem Befunde. Damit stand auch das Ergebnis der Analyse der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte, eines zum Teil mit dem Hg verschmierten dunkelgrauen Pulvers, in Einklang: Der gesamte Rückstand wurde mit H_2O behandelt; die neutral reagierende⁴⁰⁾ Lösung enthielt Na und Cl in äquivalentem Verhältnis; die gefundene Menge Na entsprach auf 1% genau der angewandten.

b) PCl_3 . 2.137 g PCl_3 mit Amalgam (0.327 g Na in 10 ccm Hg) 5 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Hg war durch und durch schwarzgrau verschlackt und kaum noch als Metall zu erkennen. 1.6 ccm H. 0.885 g unverändertes PCl_3 von ungewöhnlicher Reinheit (0°-Tension aller Fraktionen, auch der letzten kleinen: 37.0 mm; Schmelzpunkt: -90.5° ; sehr langsame Reaktion mit Hg (vergl. Abschnitt 4)). 1.252 g PCl_3 hatten reagiert. Der nichtflüchtige Rückstand roch stark nach P; es hatte sich also bei der Reaktion auch farbloser P gebildet. Der wäßrige Auszug enthielt 0.977 g Cl, entspr. 1.262 g PCl_3 (Übereinstimmung mit der verschwundenen Menge PCl_3); er war frei von Hg. Die von uns angewandten 0.327 g Na konnten nur 0.505 g Cl als NaCl binden. Ein Teil des PCl_3 hatte also mit dem Hg reagiert, wie nach den früheren Versuchen über die Einwirkung von Hg auf PCl_3 zu erwarten war.

c) BCl_3 . 1.7758 g BCl_3 mit Amalgam (0.339 g Na in 10 ccm Hg) 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nur Spuren H. Über dem Hg grauschwarzes Pulver. Zurückerhalten: 1.2607 g reines, kein B_2Cl_4 enthaltendes BCl_3 . Verschwunden: 0.515 g BCl_3 . Nach der Gleichung $\text{BCl}_3 + 3 \text{Na} = \text{B} + 3 \text{NaCl}$ konnte das angewandte Na 0.576 g BCl_3 zersetzen; es hatte also noch nicht vollständig reagiert, was damit zusammenhängen mag, daß sich das niedrig siedende BCl_3 als Gas im Reaktionsgefäß befand. Im wäßrigen Auszug des Rückstandes fanden wir 0.467 g Cl, entspr. 0.515 g BCl_3 .

³⁷⁾ Stock und Somieski, B. 54, 525 [1921].

³⁸⁾ Ein vorläufiger qualitativer Versuch: Stock und Zeidler, B. 56, 989 [1923]. Wie wir früher feststellten, geben SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 und SiHCl_3 mit Na-Amalgam SiH_4 und festes $(\text{SiH})_x$.

³⁹⁾ Durch Destillation in 10 Fraktionen zerlegt. 0°-Tension der Frakt. 1 bis 9: 77.0 mm, der 10. (0.02 ccm): $72\frac{1}{2}$ mm.

⁴⁰⁾ Alles Na des Amalgams war also in Reaktion getreten.

In allen drei Fällen reagiert also das Na des Amalgams mit den Chloriden praktisch nur unter Bildung der freien Nichtmetalle, nicht aber von anderen flüchtigen Chloriden. Der Zn-Lichtbogen ist in dieser Hinsicht ein vorteilhafteres Reduktionsmittel.

126. Alfred Stock und Erich Pohland: Tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmungen mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.

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

(Eingegangen am 17. Februar 1925.)

Das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes läßt sich durch Messung der Tensionsdifferenz zwischen Lösungsmittel und Lösung bestimmen. Bei den verdünnten Lösungen, für die die Lösungsgesetze meist nur gelten, ist die Differenz klein und im allgemeinen schwer mit genügender Genauigkeit zu messen. Deshalb bevorzugt man für die Molekulargewichts-Bestimmung gelöster Stoffe die bekannten Gefrierpunkts- und Siedepunktverfahren. Von der unmittelbaren Tensionsmessung hat man nur selten Gebrauch gemacht. Verwendet man ein verflüssigtes Gas als Lösungsmittel, so kann man einerseits die Tensionsmessung unterhalb Zimmertemperatur vornehmen, wodurch sie sich besonders einfach gestaltet; andererseits lassen sich die Tensionen und damit auch deren Differenz vergrößern, indem man oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit arbeitet¹⁾. Dabei muß man aber die experimentellen Nachteile in Kauf nehmen, die der in der Apparatur herrschende Überdruck mit sich bringt.

Das Vakuum-Verfahren²⁾, das die Handhabung von Gasen bei völligem Ausschluß von Luft so bequem macht, erlaubt, auch kleine Tensionsdifferenzen bei Arbeitstemperaturen, die unter dem Siedepunkt des verflüssigten Gases liegen, und somit bei Unterdruck in der Apparatur so genau zu messen, daß sie zur Molekulargewichts-Bestimmung dienen können.

Wir sahen uns vor einer solchen Aufgabe bei der Untersuchung des B_2H_6 . Dieses einfachste Borhydrid gibt mit NH_3 eine charakteristische feste Verbindung $B_2H_6 \cdot 2NH_3$, die sich in flüssigem NH_3 leicht löst. Für die Strukturaufklärung der Borverbindungen war es wünschenswert, die Molekulargröße dieser Verbindung in der Lösung festzustellen. Das hierbei von uns verwendete Verfahren kann allgemein für die tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmung mit verflüssigten Gasen als Lösungsmittel empfohlen werden.

Der wesentliche Teil der Apparatur ist in Abbildung 1 wiedergegeben. In Rohr A befindet sich bei der Tensionsmessung reines verflüssigtes NH_3 , in B die NH_3 -Lösung des zu untersuchenden Stoffes. A und B sind 12 mm weit und möglichst dünnwandig;

¹⁾ Joannis, C. r. 115, 820 [1892]; Kraus, Am. Soc. 30, 1202 [1908]. Beide Arbeiten betreffen die Molekulargröße der Alkalimetalle in der Lösung in flüssigem Ammoniak. Tensionsmessung bei 0° oder Zimmertemperatur, also bei 4–8 Atmosphären Druck, mit Differential-Quecksilbermanometer; Tensionsdifferenzen von 10–90 mm. — Dies sind unseres Wissens die einzigen Veröffentlichungen über tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmungen mit verflüssigten Gasen als Lösungsmittel.

²⁾ vergl. die zusammenfassende Beschreibung: B. 54 (A), 142 [1921].