

### 151. Robert Schwarz und Annelore Pflugmacher: Einige neue Halogenide des Siliciums, V. Mittel.\*): Über die Siliciumjodide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg (Pr.).]

(Eingegangen am 25. Juli 1942.)

Die Siliciumjodide sind im Gegensatz zu den entsprechenden Chlorverbindungen bisher nur sehr spärlich bearbeitet worden. Abgesehen von einer neuerlich erschienenen Untersuchung von H. J. Emeléus<sup>1)</sup>, die sich aber nur auf die Jodderivate des Monosilans erstreckt, brechen die Arbeiten über die Siliciumjodide mit einer Veröffentlichung von Friedel und Ladenburg<sup>2)</sup> im Jahre 1880 ab.

Nun ist aber gerade diese letzte Untersuchung in einigen ihrer Ergebnisse von so interessanter, bei genauerer Betrachtung freilich auch so fragwürdiger Natur, daß uns eine erneute Bearbeitung notwendig erschien. Friedel und Ladenburg behaupten nämlich, neben  $\text{SiJ}_4$  und  $\text{Si}_2\text{J}_6$  existiere auch noch ein Dijodid  $\text{SiJ}_2$ . Es wäre dies die erste und einzige definierte Halogenverbindung mit zweiwertigem Silicium<sup>3)</sup>, ihre Existenz mithin von erheblicher systematischer Bedeutung.

Um das Endergebnis vorweg zu nehmen, so haben wir das Dijodid nicht bestätigen können, vielmehr festgestellt, daß bei der von Friedel und Ladenburg beschriebenen Reaktion ein nicht minder interessantes polymeres Monojodid  $(\text{SiJ})_x$  entsteht, das sowohl selbst als auch durch seine Derivate — die bei der Hydrolyse entstehenden Oxyhydride — unsere Kenntnis über den Charakter der ungesättigten hochpolymeren Siliciumverbindungen zu bereichern vermag.

#### 1) Die Darstellung von $\text{SiJ}_4$ und $\text{Si}_2\text{J}_6$ .

Sofern man ein reines und reaktionsfähiges Silicium in Händen hat, bietet die Darstellung des Tetrajodids aus den Elementen keine besondere Schwierigkeit. Wir verwendeten zunächst ein käufliches Silicium (Kahlbaum), das zwar schön krystallin ist, aber etwa 10% Eisen enthält. Dieser Eisengehalt ist störend, da er zur gleichzeitigen Bildung von  $\text{FeJ}_2$  Veranlassung gibt. Von den bekannten Darstellungsmethoden für Silicium empfiehlt sich am meisten die Reduktion des reinen Dioxyds mit Magnesium nach Winkler-Gattermann.

180 g Dörentruper Quarzmehl (wie es für feinkeramische Zwecke Verwendung findet) von 99.8%  $\text{SiO}_2$ -Gehalt werden mit 144 g Magnesiumpulver und 81 g  $\text{MgO}$  gemischt. Das Gemisch wird in einem Tontiegel im Gasofen auf etwa 800° erhitzt und nach Einsetzen der Reaktion abkühlen gelassen. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter, schließlich mit konz. Salzsäure von  $\text{MgO}$  und  $\text{Mg}$  befreit, dann zur Reinigung von  $\text{SiO}_2$  mit kalter 2-proz. Flußsäure digeriert, abfiltriert und getrocknet. Es enthält etwa 90% Silicium (neben  $\text{SiO}_2$ ), ist sehr feinkrystallin, von brauner Farbe und sehr reaktionsfähig.

Die Apparatur zur Darstellung von  $\text{SiJ}_4$  ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Sie besteht aus einem Quarzglasrohr von 65 cm Länge und 2 cm Durchmesser

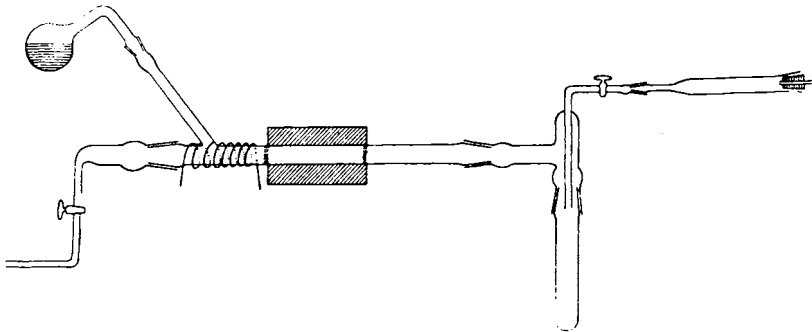
\*) IV. Mittel.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **241**, 1 [1939].

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **1941**, 353.

<sup>2)</sup> A. **203**, 244 [1880].

<sup>3)</sup> Das von Schwarz u. Pietsch, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **232**, 249 [1937], nur als möglicherweise existierend beschriebene  $\text{SiCl}_2$  ist in die Reihe der sicher definierten Verbindungen nicht aufzunehmen.

mit Normalschliffen an beiden Enden und einem schräg nach oben verlaufenden Ansatz mit Schliff, auf den ein mit Jod beschicktes Kölbchen aufgesetzt wird. Über der Mitte des Rohres befindet sich ein elektrisch geheizter Ofen, mit dessen Hilfe das Silicium auf  $650^{\circ}$  erhitzt wird. Die Siliciumschicht



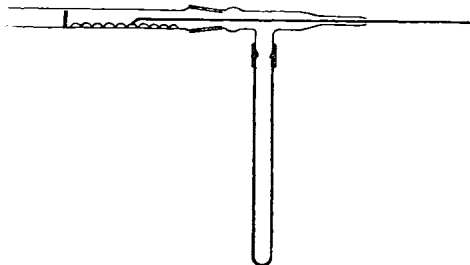
Abbild. 1. Apparatur zur Darstellung von Siliciumjodid.

war nach beiden Seiten mit Pfropfen aus Quarzglaswolle zusammengehalten. Durch Drehen des Ansatzes des Jodkölbchens gelangte Jod in den vorderen Teil des Rohres und wurde hier durch einen elektrisch geheizten Draht verdampft. Der Joddampf wurde mit einem sauerstofffreien Stickstoffstrom über das Silicium geführt.

Hinter dem Ofen bildet sich eine gelbliche Schmelze, die zu einem weißen, manchmal auch schwach rosafarbenen Körper erstarrt. Zur Analyse wurde das Siliciumjodid in ungewogener Menge mit 10-proz. Kalilauge in geschlossenem Gefäß zersetzt und das Verhältnis Si:J bestimmt. Das Silicium wurde nach Weiß und Sieger<sup>4)</sup>, das Jod nach Volhard bestimmt. Das Atomverhältnis Silicium:Jod ergab 1:4. Der Schmelzpunkt wurde (in Übereinstimmung mit Friedel und Ladenburg) zu  $120.5^{\circ}$ , der Siedepunkt zu  $287.5^{\circ}$  bestimmt.

Da das Siliciumjodid an feuchter Luft sofort hydrolytisch zersetzt wird, wurde es zur Weiterverarbeitung auf  $\text{Si}_2\text{J}_6$  mit Hilfe einer Umfüllvorrichtung, wie sie aus Abbild. 2 ersichtlich ist, in ein Bombenrohr aus Supremaxglas übergeführt. Hierzu wurde die Falle der ersten Apparatur gegen die Umfüllvorrichtung ausgetauscht. Die Arbeitsweise ist ohne weiteres aus der Abbildung zu ersehen.

Das Tetrajodid wurde mit einem Überschuß (doppelte Menge der Theorie) von scharf getrocknetem, feinverteiltem Silber versehen und im Bombenofen 6 Std. auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Hierbei bildet sich nach der Gleichung  $2 \text{SiJ}_4 + 2 \text{Ag} = \text{Si}_2\text{J}_6 + 2 \text{AgJ}$  das Hexajodid.



Abbild. 2. Umfüllvorrichtung.

<sup>4)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **119**, 245 [1940].

Man hätte nun nach der Vorschrift von Friedel und Ladenburg die Trennung von Tetrajodid und Hexajodid mit Hilfe ihrer verschiedenen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff durchführen können. Es erwies sich jedoch als wesentlich besser, den Schwefelkohlenstoff, der bei weiteren Operationen zu undefinierten störenden organischen Schwefelverbindungen Veranlassung gibt, fortzulassen und die Trennung auf folgendem Wege durchzuführen:

Nach Beendigung der eigentlichen Reaktion wurde die Hälfte des Bombenrohres aus dem Ofen gezogen und der in ihm verbleibende Teil noch 1 Stde. auf 350° erhitzt. Hierbei destillierten das unveränderte  $\text{SiJ}_4$  und das neu gebildete  $\text{Si}_2\text{J}_6$  getrennt in den kalten Teil des Bombenrohres. In dem unmittelbar aus dem Ofen ragenden Teil des Rohres scheidet sich das  $\text{Si}_2\text{J}_6$  in reinem Zustand in Form von weißen, schön ausgebildeten Krystallnadeln ab; das  $\text{SiJ}_4$  wandert in die Spitze. Die Ausbeute an Hexajodid ist hierbei allerdings gering, weil ein nicht unbedeutender Teil bereits in der Bombe im Sinne der weiter unten zu besprechenden Reaktion thermisch zersetzt wird.

Nachdem wir das Hexajodid näher kennengelernt und festgestellt hatten, daß es im Gegensatz zu den Angaben von Friedel und Ladenburg im Hochvakuum unzersetzt sublimiert, ergab sich als ergiebige Darstellungsmethode die Reaktion im evakuierten Bombenrohr. Wir ließen jetzt die ganze Bombe 6 Stdn. bei 280° im Ofen und sublimierten dann das gebildete  $\text{Si}_2\text{J}_6$  bei 350° aus dem heißen in den kalten Teil. Auf diese Weise erhielten wir das Hexajodid in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Das Hexajodid ist, wie schon gesagt, ein in schön ausgebildeten Nadeln krystallisierender weißer Körper. Im Hochvakuum sublimiert er unzersetzt, unter Normaldruck schmilzt er unter Zersetzung bei 250°. Diese thermische Instabilität verdient besonders hervorgehoben zu werden, ist sie doch ein sicheres Anzeichen dafür, daß noch höhere Jodide, wie  $\text{Si}_3\text{J}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{J}_{10}$  usw., gar nicht mehr existenzfähig sind. Während bei der Belastung mit Chlor das Silicium zu langkettigen Chloriden bis hinauf zum  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  befähigt ist, existieren von den gesättigten Jodiden nur zwei,  $\text{SiJ}_4$  und  $\text{Si}_2\text{J}_6$ .

Zur Analyse wurde das Hexajodid in einer Apparatur, wie sie in unserer II. Mitteilung<sup>5)</sup> beschrieben ist, mit Kalilauge unter gleichzeitiger Messung des dabei entwickelten Wasserstoffs zersetzt. Das entstandene Alkalisilicat wurde dann in einen Meßkolben gespült und in je einem aliquoten Teil das Silicium als  $\text{SiO}_2$  und das Jod titrimetrisch bestimmt.

Analysenbeispiel: Si 0.2353 g, J 3.1704 g,  $\text{H}_2$  0.0086 g.  
Verhältnis Si:J:H = 1:3.00:1.03.

Der gefundene Wasserstoffwert entspricht der Zersetzungsgleichung:  
 $\text{Si}_2\text{J}_6 + 10\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{SiO}_3 + 6\text{KJ} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ .

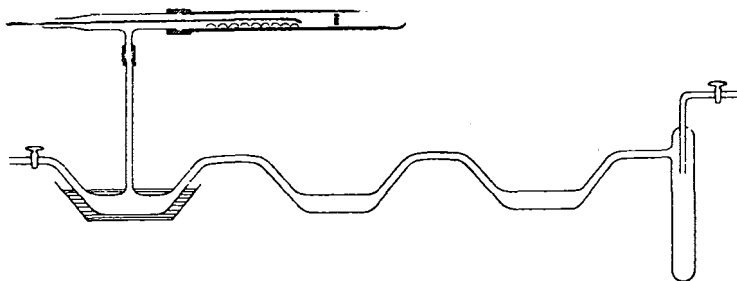
## 2) Die thermische Zersetzung des Hexajodids und die Bildung des Monojodids.

Wie eingangs erwähnt, soll nach Friedel und Ladenburg das  $\text{Si}_2\text{J}_6$  beim Destillieren in  $\text{SiJ}_4$  und  $\text{SiJ}_2$  zerfallen. Das  $\text{SiJ}_4$  destilliert ab, ein fester, orangeroter Körper bleibt zurück. Dieser Stoff, das vermeintliche  $\text{SiJ}_2$ , ist nun erstaunlicherweise von den genannten Autoren nicht auf seinen Silicium-

<sup>5)</sup> R. Schwarz u. R. Thiel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **235**, 249 [1938].

und Jodgehalt hin analysiert worden, lediglich der bei Zersetzung mit Kalilauge entwickelte Wasserstoff wurde gemessen. Bei den zwei angegebenen Analysen weicht die eine um 9%, die andere um 23% von dem für  $\text{SiJ}_2$  berechneten Wert ab. Beide Male liegen die Werte zu hoch für  $\text{SiJ}_2$ , freilich auch viel zu niedrig für  $\text{SiJ}$ .

Wir führten die thermische Zersetzung des Hexajodids in folgender Weise durch: Das im Bombenrohr entstandene Präparat wurde mit Hilfe der oben beschriebenen Umfüllapparatur im trocknen Gasstrom in eine Apparatur übergeführt, wie sie aus Abbild. 3 zu ersehen ist. Diese besteht aus drei



Abbild. 3. Apparat zur Zersetzung des Siliciumhexajodids.

aneinandergeschmolzenen „Enten“, deren erste einen Einfüllstutzen trägt. An die letzte Ente schließt sich eine Falle und ein Trockenrohr mit Blaugel an. Nach dem Einfüllen des Hexajodids in die erste Zersetzungsente wurde das Einfüllrohr abgeschmolzen. Auf diese Weise wurde erreicht, daß das Ausgangsmaterial und die Reaktionsprodukte nirgends mit Schliffen und mit Schliff-Fett in Berührung kamen. Die Substanz wurde im trocknen Stickstoffstrom in einem Metallbad langsam auf  $350^\circ$  gebracht. Hierbei entstand in der Ente eine ruhig siedende, braune Flüssigkeit. Das Destillat war blaßgelb und bestand aus einem Gemisch von  $\text{SiJ}_4$  mit unzersetzt übergegangenem  $\text{Si}_2\text{J}_6$ . Gegen Ende der Destillation wurde die Temperatur auf  $400^\circ$  erhöht. In der Ente blieb dann unter Aufblähen ein glänzend orangeroter, schuppiger Rückstand zurück. Er wurde zur Vertreibung der letzten unzersetzten  $\text{Si}_2\text{J}_6$ -Reste noch kurz mit freier Flamme erhitzt. Das Destillat in der zweiten Ente wurde erneut unter denselben Bedingungen abdestilliert und lieferte wiederum ein orangerotes Produkt, zwar in geringer Ausbeute, aber von größter Reinheit. Zu Analysen und weiteren Versuchen wurde stets der Inhalt der zweiten Ente verwendet.

Hier kann erwähnt werden, daß der Rückstand nur dann einheitlich aus sah und übereinstimmende Analysen gab, wenn kein organisches Lösungsmittel mit der Ausgangssubstanz in Berührung gekommen war. Aus diesem Grunde dürften die Stoffe, die Friedel und Ladenburg in Händen hatten, ziemlich verunreinigt gewesen sein.

Da beim Herausnehmen des  $\text{Si}_2\text{J}_6$  aus der Bombe zumeist geringe Mengen von Silber mit in die Ente gelangten, war der Zersetzungsrückstand der ersten Ente, der jedoch die Hauptmenge des orangefarbenen Körpers enthielt, infolge Verunreinigungen nicht weiter zu verwenden. Um diesen Substanzverlust zu vermeiden, reinigten wir das aus der Bombe genommene  $\text{Si}_2\text{J}_6$  durch

Sublimation im Hochvakuum. Wir evakuierten nach dem Einfüllen des  $\text{Si}_2\text{J}_6$  die ganze Zersetzungsapparatur und sublimierten das  $\text{Si}_2\text{J}_6$  durch vorsichtiges Erwärmen mit freier Flamme aus der ersten Ente in die zweite. Silberverunreinigungen blieben nun in der ersten Ente zurück. Jetzt wurde das reine Destillat in der zweiten Ente unter Normaldruck destilliert und gab einen einheitlichen Rückstand. Zur restlosen Zersetzung des  $\text{Si}_2\text{J}_6$  wurde in einer dritten Ente nochmals die Destillation unter Normaldruck durchgeführt.

Der orangerote Körper wurde in derselben Weise, wie oben beim  $\text{Si}_2\text{J}_6$  beschrieben, analysiert.

Beim Zersetzen mit eiskalter 10-proz. Kalilauge entwickelte die Substanz stürmisch Wasserstoff und löste sich beim leichten Erwärmen vollständig auf.

Tafel 1.  
Analysendaten.

Si mg	J mg	H <sub>2</sub> mg	Si : J : H
68.0	307.0	7.35	1.00 : 1.00 : 3.02
21.5	91.5	—	1.00 : 0.94 —
85.9	394.5	—	1.00 : 1.01 —
11.8	52.4	1.28	1.00 : 0.98 : 3.05

Wie aus den Analysen hervorgeht, handelt es sich bei dem erhaltenen orangeroten Produkt nicht, wie Friedel und Ladenburg annahmen, um ein  $\text{SiJ}_2$ , sondern um ein Monojodid  $(\text{SiJ})_x$ . Dieses neue Jodid entspricht nach Art der Entstehung und seinen physikalischen Eigenschaften ganz dem von R. Schwarz und U. Gregor<sup>6)</sup> aus  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  erhaltenen  $(\text{SiCl})_x$ . Wie dieses macht es beim Erhitzen eine reversible Farbänderung durch, es hat eine in der Kälte orangerote, in der Hitze tief dunkelroste Färbung. Röntgenographisch untersucht, ist es amorph, was die Annahme seiner hochpolymeren Beschaffenheit unterstützt. Es ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Schmelz- oder Siedepunkt besitzt es nicht. Das Jodid entsteht nicht nach der Zersetzungsgleichung von Friedel und Ladenburg  $\text{Si}_2\text{J}_6 = \text{SiJ}_2 + \text{SiJ}_4$ , sondern nach  $3\text{Si}_2\text{J}_6 = 2\text{SiJ} + 4\text{SiJ}_4$ . Diese Gleichung wird auch dem Ausbeuteverhältnis besser gerecht. Es war zu erwarten, daß das  $\text{SiJ}$  nicht nur in physikalischer, sondern auch in chemischer Hinsicht dem  $\text{SiCl}$  ähnlich sein würde. Interessanterweise verläuft aber die Hydrolyse des  $\text{SiJ}$  in etwas anderer Weise und führt zu einer Reihe neuartiger, nachstehend näher beschriebener Oxydhydrate des Siliciums.

### 3) Das Hydrolysenprodukt des $\text{SiJ}$ und seine Abkömmlinge.

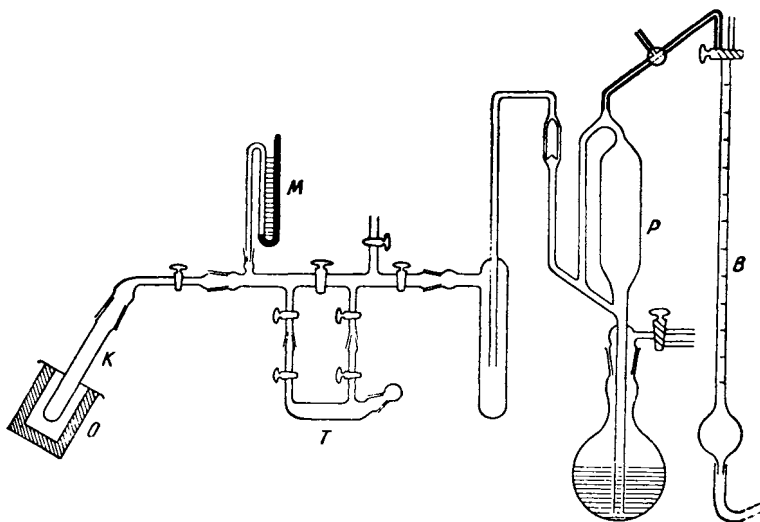
Versetzt man das Siliciummonoiodid mit Eiswasser, so verändert es sich langsam zu einem nur blaßgelben Körper, wobei keine bedeutende Gasentwicklung auftritt. Die Wasserstoffentwicklung bleibt (im Gegensatz zu Siliciummonochlorid) sogar ganz aus, wenn man an Stelle des kalten Wassers zur Hydrolyse tiefgekühlte 1-n. HCl nimmt. Während also beim

<sup>6)</sup> Zt. chr. anorgan. allgem. Chem. **241**, 1 [1939].

$(\text{SiCl})_x$  neben dem Austausch des Cl gegen OH noch ein Aufbruch der Siliciumkette erfolgt, wobei ein nur viergliedriges  $\text{Si}_4(\text{OH})_8$  gebildet wird, bleibt bei der Hydrolyse des SiJ in saurem Medium die Kettensprengung aus. In erster Stufe muß demnach ein  $(\text{SiOH})_x$  entstehen.

Die Frage nach der endgültigen Zusammensetzung dieses Hydroxyds — einer „unterkieseligen Säure“ — mußte geklärt werden, insbesondere war festzustellen, ob das Primärprodukt als solches vorlag, ob es unter Wasserabspaltung in ein  $\text{Si}_2\text{O}$  übergegangen, ob es als ein Hydrat  $\text{Si}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  aufzufassen wäre oder ob es noch mehr als ein Mol. Wasser besäße.

Zu diesem Zweck wurde das Hydrolysenprodukt präparativ dargestellt und einem thermischen Abbau im Vak. unterzogen. Eine Probe SiJ wurde in einem Kölbchen ohne Luftabschluß bei  $0^\circ$  mit 1-n. HCl versetzt und etwa 1 Stde. bei  $0^\circ$  gehalten. Das zartgelbe Reaktionsprodukt wurde, da es sich schlecht absetzte, durch Zentrifugieren und Dekantieren mit reinem Wasser von  $0^\circ$  bis zum Verschwinden der J'-Reaktion gewaschen. Die feuchte Substanz wurde in das gewogene Kölbchen K einer Entwässerungsapparatur gebracht, deren Form sich aus der Abbild. 4 ergibt. Diese Appa-



Abbild. 4. Apparat zum thermischen Abbau von Siliciumoxydhydriden.

ratur besteht aus einem Gefäß K zur Aufnahme der Substanz, dem Tiegelofen O, dem mit Magnesiumperchlorat gefüllten Absorptionsgefäß für Wasser T, einem Manometer M und einer Töpler-Pumpe P mit Mikrobürette B. Sie gestattet, nebeneinander abgegebene Mengen Wasser und Wasserstoff und gleichzeitig die Tension des Wasserdampfes zu bestimmen.

Das überschüssige Wasser des Hydrolysenproduktes wurde bei Raumtemperatur im Vak. entfernt. Der Druck am Manometer sank von der Tension des Wasserdampfes auf Null. Eine Hydrat-Tension war nicht vorhanden, Wasserstoff trat nicht in Erscheinung. Die vom überschüssigen Wasser befreite Verbindung hatte eine blättrige Struktur und besaß Elfenbeinfarbe, erwies sich mikroskopisch als einheitlich und röntgenographisch als amorph.

Die Substanz wurde nun langsam im Vak. auf 200° erhitzt. Wie durch Wägung der Gefäße K und T und Verfolgung des Druckes in der Apparatur festgestellt werden konnte, gab sie dabei weder Wasserstoff noch Wasser ab. Das mithin noch unveränderte, lediglich getrocknete Hydrolysenprodukt wurde nun einer Analyse unterworfen. Es wurde in der üblichen Analysenapparatur mit 10-proz. Kalilauge unter gleichzeitiger Messung des entwickelten Wasserstoffs zersetzt. Hierbei ergaben sich die nachstehenden Zahlen:

Tafel 2.

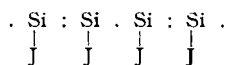
Einwaage mg	Si mg	H <sub>2</sub> mg	Si : H	Theoretischer Si-Wert für H <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in mg
29.5	15.94	1.87	1 : 3.05	15.28
26.6	13.20	1.39	1 : 2.94	13.80
16.8	8.56	—	—	8.72
48.4	25.19	—	—	25.10

Das gefundene Atomverhältnis Si:H wie 1:3 entspricht der Erwartung, nämlich der Vorstellung, daß das Hydrolysenprodukt der Oxydationsstufe Si<sub>2</sub>O entspricht. Eine solche Verbindung oder ihr Hydrat muß sich nach folgender Gleichung zersetzen: Si<sub>2</sub>O + 3H<sub>2</sub>O = 2SiO<sub>2</sub> + 6H. Ein Vergleich der trocknen Einwaage mit dem bei der Analyse gefundenen Siliciumgehalt zeigt jedoch an, daß das Si<sub>2</sub>O stöchiometrisch betrachtet als Si<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>O (H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vorliegt. Auf diese Formel stimmen die in Spalte 5 für H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechneten Si-Werte sehr gut. (Da wir mit geringen Substanzmengen arbeiteten, wurden die Analysen mit der Halbmikrowaage durchgeführt.)

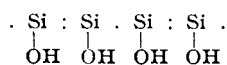
Die Verbindung (H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> von elfenbeingelber Farbe ist als eine hochpolymere Verbindung vom gleichen Polymerisationsgrad wie ihr Ausgangsmaterial, das SiJ, aufzufassen. In ihrer äußeren blättrigen Struktur gleicht sie dem Ausgangsmaterial in morphologischer Hinsicht durchaus. Ihre Entstehung durch Hydrolyse kann als eine topochemische Reaktion aufgefaßt werden.

Welche Vorstellung hat man sich nun von ihrer Struktur zu machen, in welcher Weise ist das zusätzlich angelagerte Wasser, das nicht den Charakter von Hydratwasser besitzt, zu deuten?

Außer Zweifel steht, daß man dem orangefarbenen SiJ eine Strukturformel geben muß, die seiner Farbe und seinen polymeren Eigenschaften gerecht wird. Am besten wird man diese Forderung durch ein Formelbild I erfüllen, in dem



I.

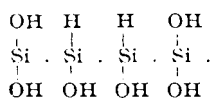


II.

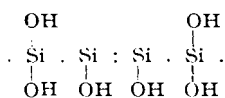
alternierende Doppelbindungen vorliegen, die gehäuft, ebenso wie in der Kohlenstoffchemie, als chromophore Gruppen dienen. Ob sich die Kette irgendwo zum Ring schließt oder offen bleibt, kann natürlich nicht entschieden werden. Die Frage ist zunächst auch von geringer Bedeutung, denn diese

und die folgenden Formeln beziehen sich sinngemäß stets nur auf einen Molekülausschnitt.

Bei der Hydrolyse wird nun aus I primär die Hydroxylverbindung II entstehen müssen. Sie ist aber, wie oben gesagt, in der Lage, sogleich noch auf  $1\text{Si} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  anzulagern und entspricht der Bruttoformel  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_3$ . Ihre Struktur kann nicht im Sinne eines Hydrates aufgefaßt werden, denn sie hat keine Wasserdampfension, verliert auch bei höheren Temperaturen kein Wasser, sondern Wasserstoff. Man kann daher annehmen, daß an das intermediär entstandene Produkt II, das ja ungesättigt ist, zur Absättigung Wasser in Form von H und OH nach Formelbild III angelagert wird. Dem gesättigten Charakter dieses Hydrolysenproduktes entspricht seine geringe



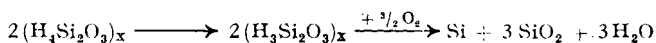
III.



IV.

Färbung. Es ist schwach elfenbeinfarben. Die wesentlichste Stütze für Formel III liegt aber in dem Verhalten des Stoffes bei seiner Erhitzung. Er spaltet ab  $250^\circ$  Wasserstoff ab und verändert dabei gleichzeitig seine Farbe nach Citronengelb. Um diese Reaktion zu Ende zu führen, wurde die Erhitzung über 24 Stdn. durchgeführt. Weiteres 12-stdg. Erhitzen gab keinen Effekt mehr. Die Menge des abgegebenen Wasserstoffs entsprach einem Viertel des gesamten, d. h. es waren die beiden direkt gebundenen Wasserstoffatome verschwunden. Das neu entstandene citronengelbe Derivat besitzt mithin die Bruttoformel  $(\text{H}_3\text{Si}_2\text{O}_3)_x$  und kann durch die Strukturformel IV gekennzeichnet werden. Dem ungesättigten Charakter bzw. den nun wieder vorliegenden Doppelbindungen entspricht die vertiefte Farbe (die am besten mit der des Kaliumchromats zu vergleichen ist).

Was die chemischen Eigenschaften der „unterkieseligen Säure“  $(\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_3)_x$  angeht, so ist sie gegen oxydierende Säuren und gegen alkalische Lösungen ungemain empfindlich. Sie reagiert beim Betupfen mit konz. Salpetersäure sofort unter Explosion und Feuererscheinung; konz. Schwefelsäure bewirkt nach etwa 1 Sek. eine lebhafte Zersetzung unter Funken sprühen; verdünntes Ammoniak zersetzt sogleich stürmisch unter Wasserstoffentwicklung, wobei Flocken von  $\text{SiO}_2$  und Si zurückbleiben; ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wird unter Gasentwicklung reduziert. Während die Reaktionen in wäßrigen Medien also ungemain lebhaft verlaufen, ist die Verbindung in trockenem Zustand gegenüber Sauerstoff erstaunlich unempfindlich. Ein Erhitzen in trockener Sauerstoffatmosphäre bis  $200^\circ$  führte zu keiner Gewichtszunahme und Veränderung, dagegen trat beim vorsichtigen Erhitzen einer Probe im Platintiegel an der atmosphärischen Luft zunächst die schon oben beschriebene Gelbfärbung auf, dann entflammte die Substanz mit eigentümlich grüner Flamme und ergab einen uneinheitlichen aus Si und  $\text{SiO}_2$  bestehenden Rückstand. Auch hierbei trat keine wägbare Gewichtsveränderung auf. Der Rückstand ließ sich mit Flußsäure restlos verflüchtigen. Diese Zersetzung an der Luft ließ sich zunächst durch folgende Vorgänge deuten:





Eine quantitative Verfolgung der thermischen Zersetzung im Vak. sollte die Frage nach weiteren Zwischenstufen bis zum endgültigen Zerfall klären. Zu diesem Zweck wurde der oben beschriebene Versuch in der Vakuumapparatur nach Abbild. 4 wiederholt und bis gegen 600° weitergeführt. Die Versuchsdaten eines Versuchs sind in Tafel 3 wiedergegeben. In ihr bedeutet  $H_R$  den während der Reaktion abgegebenen Wasserstoff,  $H_R : H_A$  den Quotient aus abgegebenem anfangs vorhandenem Wasserstoff.

Tafel 3.

Temp.	Farbe	$H_R$ ccm	$H_R$ mg	$H_R : H_A$	$H_R$ %
20°	elfenbeinfarben	—	—	—	0.0
320°	citronengelb	5.1	0.456	1 : 4.2	23.8
460°	kupferpulverfarben	9.81	0.875	1 : 2.2	45.5
580°	tabakbraun	14.23	1.27	1 : 1.52	65.8

Einwaage 52.0 mg. Hierin sind 1.92 mg Wasserstoff enthalten.

Man sieht, daß — wie schon oben gesagt — bis 320° ein Viertel der anfangs vorhandenen Wasserstoffmenge abgegeben wird. Es liegt jetzt der gelbe Körper  $H_3Si_4O_9$  vor. Bei 400° trat erneute Gasabgabe auf, sie verlief langsam und war bei 460° nach 48 Stdn. beendet. Die Farbe war jetzt glänzend rotbraun, etwa wie Kupferpulver. Der Wasserstoffverlust entsprach der Hälfte der Gesamtmenge, die Zusammensetzung des Körpers mithin der Formel  $(H_2Si_2O_3)_x$ . Eine Analyse dieser Stufe in einem Sonderversuch, bei dem das Hydrolysenprodukt bis 460° erhitzt worden war, bestätigte die Richtigkeit der Formel.

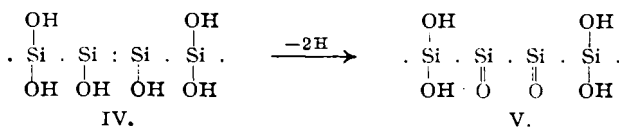
Analysendaten:

48.4 mg ergaben 53.9 mg  $SiO_2 = 25.2$  mg Si = 48.0 %.

Theoret. Wert für  $H_2Si_2O_3$ : 48.0 % Si.

Da bei dem Übergang von dem gelben zum rotbraunen Körper wiederum keine Spur von Wasser in Erscheinung trat und die eigentümliche Farbe durchaus für eine noch einheitliche Substanz spricht, sind wir geneigt, auch dem 460°-Körper eine Strukturformel zuzuweisen, die sich an die oben entwickelten Formelbilder anschließt. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß der abgegebene Wasserstoff aus den Hydroxylgruppen stammt, die an den doppelt gebundenen Siliciumatomen sitzen. Bei seinem Abgang würden dann .Si.-

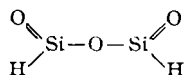
Gruppen entstehen, wie sie das nachstehende Formelbild V erkennen läßt:



Die Verbindung  $(Si_2O_3H_2)_x$  (V), bei der das Silicium nunmehr bis zur  $SiO$ -Stufe oxydiert ist, reagiert mit Laugen nicht mehr besonders lebhaft.

Auch dies spricht dafür, daß sie im Gegensatz zu den voranstehenden Stufen weder direkt am Silicium stehenden Wasserstoff noch Silicium-Doppelbindungen bzw. ungesättigtes Silicium enthält.

Bemerkenswert ist, daß diese Stufe ein Isomeres im Silicoameisensäurehydrid, dem bekannten Hydrolysenprodukt des Siliciumchloroforms, besitzt. Diesem isomeren  $H_2Si_2O_3$  wird die Strukturformel



gegeben. Ihrer gänzlich anders gearteten Struktur entsprechend ist sie rein weiß, mit Laugen entwickelt sie unter Bildung von Alkalisilicat sehr lebhaft Wasserstoff.

Über den weiteren Verlauf der thermischen Zersetzung ist zu sagen, daß bei Temperatursteigerung oberhalb  $500^\circ$  in sehr träger Reaktion langsam weiter Wasserstoff abgegeben wird, wobei das Reaktionsprodukt eine tabakbraune Farbe annimmt. Bei  $580^\circ$  ist das Verhältnis von abgegebenem zum Gesamtwasserstoff 1:1.5, d. h. es sind jetzt 66% Wasserstoff aus dem Molekül entwichen. Man könnte dies Ergebnis an einem verdreifachten Molekülausschnitt darstellen und käme dann zu einer Bruttoformel  $Si_{12}O_{18}H_9$ , für die eine Strukturformel aufzustellen nicht mehr sinnvoll erscheint; denn die Frage bleibt offen, ob diese tabakbraune Stufe noch ein Individuum oder bereits eine Mischung von Silicium und Siliciumdioxid darstellt. Erhitzt man über  $600^\circ$ , so wird schließlich der restliche Wasserstoff abgegeben, und das Endprodukt hat eine uneinheitliche, grauweiße bis braune Farbe. Unter dem Mikroskop sind jetzt deutlich nebeneinanderliegende weiße und dunkelbraune Partikeln zu unterscheiden. Die letzte Phase der Reaktion ist also eine Disproportionierung von (V) nach  $H_4Si_4O_8 = 2H_2 + Si + 3SiO_2$ .

Was die vom Siliciummonojodid her zugänglichen neuen Siliciumverbindungen interessant macht, ist der Umstand, daß sie als Gegenstück zu gewissen langkettigen organischen Verbindungen betrachtet werden können. Im Gegensatz zu den meisten anderen Siliciumverbindungen sind sie farbig, z. Tl. besitzen sie Si-Doppelbindungen, die ebenso wie in der Kohlenstoffchemie als chromophore Gruppen zu fungieren vermögen.

#### Zusammenfassung.

- 1) Es werden Darstellungsmethoden für Siliciumtetrajodid und Hexajodid beschrieben. Die physikalischen Konstanten dieser Verbindungen werden überprüft.
- 2) Bei der thermischen Zersetzung des  $Si_2J_6$  entsteht neben  $SiJ_4$  ein ungesättigtes Jodid der Formel  $(SiJ)_x$ , das als eine hochpolymere kettenförmige Siliciumverbindung angesehen wird.
- 3) Bei der Hydrolyse des  $SiJ$  entsteht ein neues Oxydhydrid des Siliciums, das  $(Si_2O_3H_4)_x$ , eine elfenbeinfarbene Verbindung. Durch thermische Zersetzung im Vak. wird dieses Oxydhydrid stufenweise unter gleichzeitiger Abgabe von Wasserstoff über ein citronengelbes  $(Si_2O_3H_3)_x$  und kupferpulverfarbenedes  $(Si_2O_3H_2)_x$  bis zu einem Gemisch von  $SiO_2$  und Si abgebaut. Die Eigenschaften und chemischen Reaktionen dieser Körper werden beschrieben. Es werden für sie Strukturformeln entworfen, die sie den langkettigen, aliphatischen Kohlenstoffverbindungen an die Seite stellen.