

bindung von 4 Moleculen neutralen chromsauren Zinkoxyds mit 1 Molecul Zinkoxydkali und 6 Moleculen Wasser, oder wohl besser als eine Verbindung von einem Molecul des wasserfreien neutralen chromsauren Zinkoxydkali's mit 2 Mol. des wasserfreien basisch-chromsauren Zinkoxyds und 6 Mol. Wasser.

Halle a. d. Saale, den 14. Aug. 1868.

Ueber das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform;

von *C. Friedel* *).

In ihrer interessanten Abhandlung über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, der Bromwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure auf das Silicium **) haben Wöhler und Buff eine krystallinische, amaranthfarbige, schmelzbare und in Schwefelkohlenstoff lösliche Verbindung beschrieben, welche sie als eine Verbindung von Siliciumjodür mit Jodwasserstoff betrachteten. Die Untersuchung des bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Silicium sich bildenden Productes, welche Ladenburg und ich ausgeführt haben, hatte uns ergeben, daß dasselbe aus zwei verschiedenen Körpern besteht: aus Siliciumchlorid SiCl_4 und Siliciumchloroform SiHCl_3 ; es war also zu vermuthen, daß das von Wöhler und Buff erhaltene Product ein analoges Gemische sei. Ich suchte diese Vermuthung zu prüfen.

Ein erster Versuch, welcher unter genauer Befolgung der in der citirten Abhandlung gemachten Angaben ausge-

*) Compt. rend. LXVII, 98.

**) Diese Annalen CIV, 99.

führt wurde, ergab ein violettes Product, welches offenbar freies Jod enthielt und in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit metallischem Quecksilber geschüttelt wurde. Die Lösung entfärbte sich und hinterließ nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer fast weissen, bei 285° überdestillirenden Masse erstarrte. Während der Destillation färbte sich das Product wiederum durch das Freiwerden einer gewissen Menge Jod. Die so erhaltene rosenrothe krySTALLINISCHE Substanz raucht an der Luft, wird durch Wasser zersetzt und löst sich in Kali unter Entwicklung von Wasserstoff. Die letztere Eigenschaft wurde zur Erkennung der Natur dieser Substanz benutzt. In einer graduirten Glocke, welche über Quecksilber umgestürzt war und einige Cubikcentimeter Kalilösung enthielt, wurde ein Kügelchen aus dünnem Glase zerbrochen, welches ein bekanntes Gewicht der Substanz enthielt. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs *) war zu gering für die von Wöhler und Buff aufgestellte und selbst für jede irgend annehmbare Formel. Betrachtet man das Product als ein Gemische von Siliciumjodid SiJ_4 und der Verbindung SiHJ_3 , welche dem Siliciumchloroform analog ist, so muß die Menge der letzteren weniger als 8 pC. betragen. Die Bestimmung des Siliciums hat diese Schlusfolgerung bestätigt, sofern sie Zahlen ergab, welche nicht von den dem Siliciumjodid entsprechenden abwichen.

Da der Gehalt des Gemisches an der wasserstoffhaltigen Verbindung so klein war, so liefs sich kaum hoffen, daß die letztere und andererseits das Siliciumjodid im reinen Zustand abgeschieden werden könne. Es schien mir besser, die

*) 0,9585 Grm. Substanz gaben 4 CC. Wasserstoff bei 9° oder 0,036 pC.; die Formel von Wöhler und Buff verlangt 0,60.

directe Darstellung des Siliciumjodids bei Abwesenheit von Wasserstoff zu versuchen, um die Eigenschaften und die Zusammensetzung desselben zu bestimmen. Dieß gelang mir auch auf die Art, daß ich Joddampf in einem Strome vollkommen getrockneter Kohlensäure über krystallisirtes Silicium leitete, welches bis zum Rothglühen erhitzt war. Wenn die Destillation des Jods zu rasch vor sich geht oder das Silicium nicht die Röhre erfüllt, ist dem Producte, welches man erhält, viel freies Jod beigemischt, was glauben lassen konnte, daß unter diesen Umständen sich kein Siliciumjodid bilde. Wenn man hingegen mit Vorsicht operirt und eine genügend lange, mit Silicium gefüllte Röhre anwendet, so sind die in dem kalten Theile der Röhre sublimirenden Krystalle weiß und die bei dem Schmelzen derselben entstehende Flüssigkeit ist gelblich.

Das so erhaltene Product wird nöthigenfalls von noch beigemischem freiem Jod durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Schütteln mit Quecksilber gereinigt. Es kann in einem Strome von Kohlensäure destillirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Anders verhält es sich bei dem Erhitzen unter Zutritt von Luft, wo sein Dampf sich entzündet und mit rother Flamme und unter Ausstoßung reichlicher Joddämpfe verbrennt. Das im Kohlensäuregas destillirte Product ist farblos oder schwach gelblich. Sein Siedepunkt liegt gegen 290° . Es schmilzt und krystallisirt bei $120,5^{\circ}$ zu einer Masse, welche in Folge der beim Zuschmelzen des Rohres eintretenden geringen Zersetzung fast immer röthlich aussieht. An den Theilen des Gefäßes, welche nur durch die Flüssigkeit benetzt waren, bilden sich Dendriten, welche denen des Salmiaks ähnlich sind. Das Siliciumjodid krystallisirt im regulären System. Es wurde sowohl durch Sublimation als auch durch Verdampfen oder Erkalten seiner Lösungen in kleinen Regulär-Octaëdern oder in Gruppen von

solchen erhalten, welche durchsichtig, farblos und ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht waren.

Das Siliciumjodid wird durch Wasser zersetzt, unter Bildung von Kieselsäure und Jodwasserstoffsäure, ohne daß Wasserstoff sich entwickelt oder Jod sich ausscheidet. Schon dieses Verhalten wäre hinreichend zum Nachweis, daß die Zusammensetzung dieser Verbindung der des Chlorids SiCl_4 analog ist. Die Analyse dieser Verbindung wurde in der Art ausgeführt, daß man ein mit derselben gefülltes Glaskügelchen in einer mit eingeschliffenem Stöpsel verschlossenen und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gefüllten Flasche zerbrach. Nach beendigter Zersetzung wurde die Flüssigkeit in der Flasche selbst im Wasserbade eingedampft, indem mittelst eines Aspirators ein Luftstrom hindurchgeleitet und die verdampfte Flüssigkeit in einem kalt gehaltenen Kolben verdichtet wurde; ohne die letztere Vorsichtsmaßregel würde man einen Theil des Jods verlieren. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde der Rückstand mit dem verdichteten Wasser behandelt, filtrirt, ausgewaschen, und es genügte dann, das Filter zu glühen und von dem gefundenen Gewichte das Gewicht des Glaskügelchens abzuziehen, um das der entstandenen Kieselsäure zu erhalten. Das Jod wurde aus der filtrirten Flüssigkeit ausgefällt. So wurden Zahlen erhalten, welche genau zu der Formel SiJ_4 stimmen *).

Die Dampfdichte wurde, nach H. Sainte-Claire Deville und Troost's ausgezeichnetem Verfahren, im Quecksilberdampfe bestimmt. Es ist durchaus nothwendig, den Ballon mit Kohlensäure zu füllen und verschiedene Vorsichtsmaßregeln zu treffen, um den Eintritt der Luft zu verhindern. Am Ende der Operation konnte festgestellt werden, daß der Ballon kein freies Jod enthielt. Die Dampfdichte

*) $\text{Si} = 28$; $\text{J} = 127$.

wurde = 19,12 gefunden. Die der Formel SiJ_4 und 2 Volumen Dampf entsprechende theoretische Dampfdichte ist 18,56. Nach diesen Resultaten ist die Analogie des Siliciumjodids mit dem Siliciumchlorid eine vollständige.

Sie ist es jedoch nicht bei allen Reactionen, denn wenn man absoluten Alkohol tropfenweise auf Siliciumjodid fallen läßt, so beobachtet man eine lebhaft entwickelte Jodwasserstoffsäure, aber ohne daß sich ein Kieselsäureäther bildet; und bei der Destillation geht, wenn man 4 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Siliciumjodid angewendet hat, Aethyljodür mit Alkohol gemischt über; in dem Ballon bleibt eine schwammige Masse von Kieselsäure. Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung :



Siliciumjodoform. — Nachdem das Siliciumjodid so im Zustande der Reinheit erhalten war, erübrigte noch, die wasserstoffhaltige Verbindung zu isoliren. Ich dachte, daß man die bei Wöhler und Buff's Reaction entstehende Menge dieser Verbindung vergrößern könne, wenn man Jodwasserstoffsäure auf Silicium bei Gegenwart von Wasserstoff einwirken lasse. Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt, und obgleich die so hervorgebrachte Menge gerade noch keine große ist, liefs sich doch hinlänglich viel von der neuen Verbindung erhalten, daß die hauptsächlichsten Eigenschaften derselben untersucht werden konnten. In dem kalt gehaltenen Theile der Röhre verdichteten sich zugleich mit den Krystallen von Siliciumjodid Tröpfchen, welche theilweise durch Decantiren isolirt werden konnten. Durch Destilliren der mit Flüssigkeit durchtränkten Substanz wurde noch eine kleine Menge des flüssigen Productes erhalten, und nach langwierigen Operationen waren zuletzt etwa 20 Grm. einer farblosen, das Licht stark brechenden und ein hohes specif. Gewicht besitzenden Flüssigkeit zusammenge-

bracht, die gegen 220° siedete, und welcher nach der Analyse die Zusammensetzung SiHJ_3 zukam. Man kann also diesen Körper, nach seiner Analogie mit dem Siliciumchloroform, als *Siliciumjodoform* bezeichnen. Er giebt, wie das erstere, bei der Zersetzung durch Wasser eine weisse Substanz, welche Wasserstoff sich entwickeln läßt, und welche ohne Zweifel Nichts Anderes als das Anhydrid der Siliciumameisensäure ist, dessen Zusammensetzung wir, Ladenburg und ich, kennen gelehrt haben.

Das specif. Gewicht des Siliciumjodoforms ist = 3,362 bei 0° und = 3,314 bei 20° , ohne Correction für die Ausdehnung des Glases. Es ist vielleicht etwas kleiner, als diese Zahlen angeben, da das Product, mit welchem ich die Bestimmungen ausführte, noch Spuren von Siliciumjodid enthielt.

Da das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform nicht die so sehr grofse Stabilität des Siliciumchlorids und des Siliciumchloroforms besitzen, so hoffe ich, dafs sie zur Darstellung neuer Verbindungen dienen können, welche sich von dem Chlorid aus noch nicht erhalten liefsen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

56) Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür; von R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber.

Das *Toluolbisulfoxyd* $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$ wurde zuerst von Märker *) durch Oxydation von Toluolsulphydrat mit Sal-

*) Diese Annalen CXXXVI, 75.