

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 341—344

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil Seite VII.

30. Juni 1922, Nr. 52

Der Kohlenstoff und seine Nachbarn im periodischen System.

Von ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung zu Hamburg am 10. 6. 1922 in der 2. allgemeinen Sitzung.
(Sieg. 13.6. 1922.)

Der Kohlenstoff nimmt durch den Reichtum seiner chemischen Fähigkeiten unter allen Elementen eine Sonderstellung ein; kein anderes Element gleicht ihm an Zahl und Vielseitigkeit der Verbindungen. Seinen besonderen chemischen Talenten verdankt er ja seine Rolle in der organisierten Natur, als Grundlage des Lebens.

So auffallend ist der Unterschied zwischen der Chemie des Kohlenstoffs und derjenigen der übrigen Elemente, daß man bekanntlich lange glaubte, die chemischen Vorgänge in der organisierten Natur nicht durch die gewöhnlichen chemischen Kräfte erklären zu können. Noch 1827 ist in Berzelius' klassischem Lehrbuch von der „unbegreiflichen und der toten Natur fremden Kraft“ die Rede. Und weiter heißt es: „In der lebenden Natur scheinen die Elemente ganz anderen Gesetzen zu gehorchen als in der toten“ „Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der toten Natur und in den lebenden Körpern zu entdecken, würde der Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie sein.“

Schon im folgenden Jahre erhielt der Glaube an die „Lebenskraft“ den Todesschlag, als Wöhler die „anorganische“ Darstellung des Harnstoffs gelang. Die bald einsetzende erstaunliche Entwicklung der organischen Chemie des Laboratoriums, welches die Lehrmeisterin Natur in der Mannigfaltigkeit der Kohlenstoff-Verbindungsformen noch übertraf, verbreiterte aber eher den Abstand zwischen der Kohlenstoffchemie und der Chemie der anderen Elemente, als daß sie ihn überbrückte.

Van't Hoff nannte in seinen „Ansichten über die organische Chemie“¹⁾ als „Ursache der Ausdehnung der Kohlenstoff-Chemie“:

1. Vermehrung der Derivatenzahl durch die hohe Valenz²⁾,
2. Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Selbstbindung und Zusammenwirken hieron mit der hohen Valenz,
3. Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Bindung der verschiedensten Elemente.“

Für die Rolle des Kohlenstoffs in der Natur und für die Buntheit und Wandlungsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen haben noch die folgenden Umstände ausschlaggebende Bedeutung:

1. Die Fähigkeit des Kohlenstoffs, gleichzeitig positive Elemente, wie Wasserstoff, und negative Elemente, wie Sauerstoff oder die Halogene, zu binden: CO_2 und CH_4 sind fast gleich beständig; auch alle Zwischenstufen zwischen diesen beiden Stoffen, $\text{CH}_3(\text{OH})$, $\text{CH}_2(\text{O})$, $\text{CH}(\text{OH})(\text{O})$, existieren und spielen als Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure wichtige Rollen.

2. Die Leichtigkeit, mit welcher die Kondensation kleinerer organischer Moleküle zu größeren, aber auch die Dissoziation größerer zu kleineren erfolgt. Es sei z. B. an die Kondensation von Formaldehyd zu Glykolaldehyd, höheren Zuckern, Stärke, Cellulose und an deren Wiederabbau erinnert. — „Kondensation“ und „Dissoziation“ werden hier im weitesten Sinne gebraucht; als Sammelnamen für Polymerisationen und Molekülvergrößerungen aller Art bzw. für alle Molekülspaltungen und -verkleinerungen; leider fehlt es ja der chemischen Sprache an besonderen Worten für diese Sammelbegriffe.

3. Die Gasnatur des Endoxydationsproduktes des Kohlenstoffs, des Kohlendioxyds.

Dank dieser Beweglichkeit der Kohlenstoffchemie vollzieht sich in der Natur, und zwar bei milder Reaktionsbeeinflussung, wie Einwirkung von Licht, von geringen Temperaturänderungen, von Wasser, von schwach alkalischer oder saurer Reaktion und dergleichen, jenes wunderbare Wechselspiel, bei welchem Reduktionen und Oxydationen, Kondensationen und Dissoziationen einander ablösen, und bei welchem der Kohlenstoff schließlich immer wieder, dem Phönix ähnlich, als gasförmiges Kohlendioxyd ersteht, allgegenwärtig und bereit, sich von neuem reduzieren zu lassen und das chemische Spiel frisch zu beginnen.

Besteht denn nun wirklich ein so tiefgreifender Unterschied im chemischen Verhalten zwischen dem Kohlenstoff und den übrigen Elementen?

Wenn andere Elemente dem Kohlenstoff ähnlich sind, so muß die größte Ähnlichkeit bei seinen Nachbarn im periodischen System zu finden sein: beim Bor, das ihm vorangeht, beim Stickstoff, der ihm folgt, und beim Silicium, das unter ihm in derselben Gruppe steht. Aus der Stellung der vier Elemente im periodischen System ergibt sich, daß Bor und Silicium positiver als Kohlenstoff sein müssen, Stickstoff aber negativer, d. h. daß Bor und Silicium stärkere Affinität

gegenüber negativen Liganden (Sauerstoff), Stickstoff jedoch gegenüber positiven Liganden (Wasserstoff) besitzen müssen als der Kohlenstoff. Der positive Charakter nimmt ja innerhalb einer Horizontalreihe des periodischen Systems ab, wenn man von einem Element zum folgenden

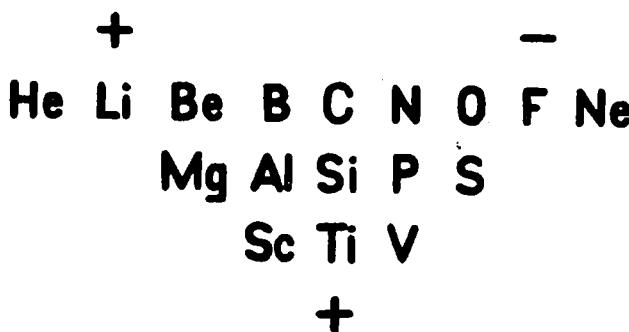


Fig. 1.

mit höherer Ordnungszahl übergeht (nach der heutigen theoretischen Auffassung infolge des Anwachsens der Zahl der Außenelektronen), innerhalb einer Vertikalreihe dagegen zu (wegen der Verstärkung der positiven Atomkernladung).

Wir können nach dem Gesagten unsere Frage so einengen: Bestehen besondere Ähnlichkeiten zwischen den chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und denjenigen seiner Nachbarn Bor, Stickstoff und Silicium?

Diese Frage bewegte mich schon vor mehr als zwanzig Jahren, als ich, nach einer „organischen“ Doktorarbeit, im Moissanischen Laboratorium in Paris nähere Bekanntschaft mit der anorganischen Chemie gemacht hatte und daran ging, mir selbst Aufgaben auf anorganischem Gebiete zu suchen.

Damals schien es, als müsse die Antwort für Bor und Silicium verneinend lauten.

Bei der Stickstoff-Chemie war eine gewisse Ähnlichkeit mit der Kohlenstoff-Chemie nicht zu erkennen. Nur treten die beim Kohlenstoff voll entfalteten chemischen Fähigkeiten beim Stickstoff vielfach bloß in Form bescheidener Keime auf.

Gleich dem Kohlenstoff bildet auch der Stickstoff leichtflüchtige Hydride und Oxyde; auch vermag er, wenigstens in einigen Verbindungen, gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff zu binden, wie das Hydroxylamin, die Salpetersäure und ein paar weitere Stoffe beweisen. Desgleichen besitzt er die Gabe, seine Atome zu verketten: Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure usw.; doch beschränken sich bei ihm die „Ketten“ auf wenige Glieder und zerfallen leicht. Wir finden auch Beispiele für optische Aktivität, für Isomerie, Tautomerie und dergleichen.

Man kann die Stickstoffchemie ein vereinfachtes Abbild der organischen Chemie nennen. Ein Zug fehlt diesem Bilde allerdings ganz: Die Neigung zur Kondensation der Verbindungen, zur Bildung nichtflüchtiger Stoffe. Flüchtigkeit ist das besondere Kennzeichen des Stickstoffs und aller seiner Verbindungen, in denen er den wesentlichen Bestandteil des Moleküls ausmacht. An den Ort bannen, „mineralisieren“ lassen sich diese Stickstoffverbindungen nur, soweit man sie durch Basen oder Säuren zu Salzen neutralisieren kann. Aber selbst dann bleiben sie flüchtige Gesellen: Wasserlöslich, werden sie schon durch Wasser wieder entführt.

Der negative Charakter des Stickstoffs prägt sich darin aus, daß seine Affinität zum Wasserstoff wesentlich größer ist als zum Sauerstoff. Die Endform, der er in seinen Verbindungen immer wieder zu strebt, ist sein höchstes Hydrid, das Ammoniak. Dieses ist im natürlichen Kreislauf des Stickstoffs, wie das Kohlendioxyd beim Kreislauf des Kohlenstoffs, das immer wiederkehrende Endglied, an dem das chemische Spiel von neuem angreift. Auch nur in der Form des Ammoniaks und der Ammoniakabkömmlinge, die bei Substitution der Wasserstoffatome durch organische Gruppen entstehen, beteiligt sich der Stickstoff als Genosse des Kohlenstoffs am Aufbau der organischen Welt, z. B. in Gestalt der Eiweißstoffe, wobei das Ammoniak, Moleküle verknüpfend und spaltend, ähnlich wirkt wie das ihm in seiner chemischen Wirksamkeit so vielfach gleichende Sauerstoffhydrid, das Wasser.

Zeigen also Kohlenstoff- und Stickstoffchemie viele verwandte Züge, so schienen vor zwanzig Jahren die Dinge beim Bor und Silicium durchaus anders zu liegen. Zwar ähneln sich die drei schwerflüchtigen Nichtmetalle Bor, Kohlenstoff und Silicium in Form der freien Elemente; schon die ältere Chemie schloß sie darum oft gefühlsmäßig zu einer engeren Gruppe zusammen. Aber hinsichtlich des chemischen Verhaltens waren kaum Ähnlichkeiten zu sehen. Beim Kohlenstoff jene unendliche Mannigfaltigkeit und Beweglichkeit. Beim Bor und Silicium dagegen äußerste Eintönigkeit und Starrheit: In der

¹⁾ Zweiter Teil (1881), S. 240.²⁾ Richtiger: Wertigkeit (Valenzzahl).

Natur nur Kieselsäure, Borsäure und deren Salze, ganz überwiegend in unorganisierter, mineralischer Form; daneben vereinzelte, im Laboratorium hergestellte künstliche Verbindungen, unter ihnen wenige flüchtige: zwei Hydride (SiH_4 , Si_2H_6), ein paar Halogenverbindungen, eine Zahl organischer Abkömmlinge; keine einzige der für die organische Chemie so charakteristischen flüchtigen Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen.

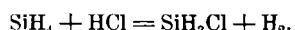
So reizte es mich schon zu jener Zeit, die Chemie des Bors zu studieren und zu prüfen, ob nicht doch chemische Ähnlichkeiten zwischen diesem Element und seinem Nachbar Kohlenstoff aufzufinden seien. Die Borhydride, über welche damals nichts Zuverlässiges bekannt war, sollten den ersten Gegenstand der Arbeit bilden. Als ich mit Emil Fischer über meinen Plan sprach, erzählte er mir, sein Freund Ramsay habe ihm kürzlich mitgeteilt, daß er mit einer großen Untersuchung über Borwasserstoffe beschäftigt sei. Bald darauf zeigte mir Fischer einen Brief Ramsays, in dem dieser schrieb, er könne nur abraten, über die Hydride des Bors zu arbeiten, da sie durch seine, dem Abschluß nahen Untersuchungen als aufgeklärt gelten könnten. Fast gleichzeitig erschien auch eine vorläufige Mitteilung von Ramsay und seinem Mitarbeiter Hatfield³⁾, in welcher drei Borhydride, BH_3 und zwei isomere B_3H_6 , beschrieben und für letztere sogar Strukturformeln aufgestellt wurden. Der „vorläufigen“ folgte keine weitere Veröffentlichung. Ramsay konnte, wie er in seiner Schrift „Vergangenes und Zukünftiges aus der Chemie“ verriet, die damaligen Ergebnisse später, trotz sehr häufiger Wiederholung der Versuche, nicht wiedererhalten. Nach unserer heutigen Kenntnis müssen seine (aus dem immer silicidhaltigen Bormagnesium dargestellten) „Borhydride“ größtenteils aus Siliciumhydriden bestanden haben. Jene Untersuchung zeichnete sich hauptsächlich durch Kühnheit der Spekulation aus. Daß sie mich davon abhielt, das Studium der Borchemie auf breiter Grundlage aufzunehmen, war mir damals recht schmerzlich.

Heute muß ich freilich sagen: Das Schicksal meinte es dabei ganz gut. Zu befriedigenden Ergebnissen hätte ich es mit den Mitteln, welche mir als jungem Assistenten zu Gebote standen, nicht bringen können. Die Bearbeitung der Chemie des Bors und des Siliciums in der Art, wie sie mir vorschwebte, erwies sich später als eine Aufgabe, die ungewöhnliche Hilfsmittel verlangte. Umständlichkeit der Darstellungsverfahren, Geringfügigkeit der Ausbeuten, Flüchtigkeit, Giftigkeit, Selbstentzündlichkeit, Wasser- und Fettempfindlichkeit der Stoffe machten sie experimentell schwierig. Ihre Lösung erforderte umständliche, kostspielige Apparaturen, großen Zeitaufwand, Ströme flüssiger Luft als Kühlmittel, die Hilfe vieler geschickter Mitarbeiter. Ich konnte sie erst im eigenen, für die Zwecke der anorganischen Chemie eingerichteten Institut (an der Technischen Hochschule Breslau) in Angriff nehmen und sie später in dem gerade hierfür noch geeigneteren Forschungsinstitut nach Wunsch durchführen.

Es bedurfte zunächst der Ausarbeitung eines Spezialverfahrens, welches erlaubte, so empfindliche und flüchtige Stoffe bei völligem Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett darzustellen, zu reinigen und, auch in sehr kleinen Mengen, chemisch und physikalisch zu untersuchen. Darüber wurde an anderer Stelle vor einem Jahre ausführlich berichtet⁴⁾.

Das Ergebnis der jetzt einigermaßen abgerundeten Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß auch die Chemie des Siliciums und des Bors weit reicher und beweglicher ist, als man früher annahm, und daß auch sie als ein Abbild der organischen Chemie betrachtet werden kann.

Beim Silicium existiert eine Reihe von Hydriden, welche den einfachsten Grenzkohlenwasserstoffen entsprechen: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} und einige weitere⁵⁾; die Beständigkeit der „Siliciumketten“ nimmt mit wachsender Zahl der Glieder schnell ab: Die Hydride mit 5 und 6 Silicium-Atomen unterliegen bereits bei Zimmertemperatur rascher Veränderung. Eine merkwürdige Reaktion führt von diesen „Silanen“ leicht zu Halogen-Substitutionsprodukten, SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ usw. Es ist die Einwirkung von wasserfreiem Halogenwasserstoff bei Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid als Katalysator; z. B.



Diese der Kohlenstoffchemie fremde Reaktion beweist überzeugend, daß das Silicium größere Affinität gegenüber negativen Liganden, hier gegenüber dem Chlor, besitzt als der Kohlenstoff, daß es selbst also positiver ist.

Aus den teilhalogenierten Hydriden sind weitere Verbindungsgruppen zu erhalten, von denen hier die zwei erwähnt seien, die beim Behandeln mit Wasser und mit wasserfreiem Ammoniak entstehen.

So bildet sich bei der Hydrolyse von SiH_3Cl durch Wasserabspaltung aus dem offenbar zuerst auftretenden $\text{SiH}_3(\text{OH})$ gasförmiges und (bei Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft) beständiges $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, die dem Dimethyl-Äther entsprechende Siliciumverbindung. Aus SiH_2Cl_2 und Wasser entsteht $\text{SiH}_2(\text{O})$, das Seitenstück des Formaldehyds; es ist weit unbeständiger als dieser und noch viel mehr zur

³⁾ Proceed. Chem. Soc. 17, 152 [1901].

⁴⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 54, 142 [1921].

⁵⁾ Auf Einzelheiten der Darstellung und der Eigenschaften einzugehen, ist hier nicht möglich. Näheres findet sich in dem erwähnten zusammenfassenden Berichte oder wird bald veröffentlicht werden.

Kondensation geneigt. Hier zeigt sich das außerordentlich auffallende Bestreben der meisten, ganz besonders der sauerstoffhaltigen Siliciumverbindungen, sich stark zu polymerisieren. In dieser Hinsicht ist es lehrreich, die Hydroxyl-Abkömmlinge des CH_4 und SiH_4 miteinander zu vergleichen:

1. $\text{CH}_3(\text{OH})$ ist der beständige Methylalkohol, der durch wasserentziehende Mittel in $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ übergeführt werden kann. $\text{SiH}_3(\text{OH})$ geht, wie erwähnt, sofort freiwillig in $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ über.

2. $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ verwandelt sich, wo es primär entsteht, in den Formaldehyd $\text{CH}_2(\text{O})$. Der Formaldehyd neigt bekanntlich zur Kondensation; diese hält sich jedoch in mäßigen Grenzen und führt zu Stoffen — Paraformaldehyd, Oxymethylen, Zucker, Stärke usw. —, die großenteils noch löslich, jedenfalls noch durchaus reaktionslustig sind, und auch leicht wieder in niedrermolekulare Verbindungen übergehen. Das aus $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ sofort entstehende $\text{SiH}_2(\text{O})$ dagegen kondensiert sich schnellstens zu unlöslichen, kieselsäureähnlichen Hochpolymeren.

3. $\text{CH}(\text{OH})_3$ verliert Wasser und gibt die beständige, flüchtige und niedrigmolekulare Ameisensäure. $\text{SiH}(\text{OH})_3$ hingegen verwandelt sich, unter Abgabe von mehr Wasser, in ein ganz stark polymerisiertes, kieselsäureähnliches Kondensationsprodukt, $[\text{SiH}(\text{O})_2]_n\text{O}$, welches die ältere Literatur als „Silico-ameisensäure-anhydrid“ bezeichnete.

4. $\text{C}(\text{OH})_4$ schließlich liefert Kohlensäure und flüchtiges Kohlendioxyd. Bei den Oxy-Verbindungen des Methans tritt also die Kondensationsneigung nur beim Formaldehyd auf. Bei den entsprechenden Siliciumverbindungen aber vergrößert sie sich dauernd mit der Zunahme des Sauerstoffgehaltes. Daß $\text{Si}(\text{OH})_4$ sofort in Kieselsäure übergeht und daß sich diese sehr stark kondensiert⁶⁾, ist ja allbekannt.

Auch bei den stickstoffhaltigen Abkömmlingen des SiH_4 zeigt sich die starke Kondensationsneigung der Siliciumverbindungen. Es ist interessant und sehr bezeichnend für die Ähnlichkeit der Radikale NH_2 und OH , sowie NH und O , wie vollkommen die sauerstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen einander in ihrer Zusammensetzung und Kondensation entsprechen. Es entstehen (bei gewöhnlicher Temperatur)

mit Wasser:

aus SiH_3Cl ($\text{SiH}_3)_2\text{O}$; beständiges Gas.

mit Ammoniak:

($\text{SiH}_3)_2\text{NH}$; beständige, leichtflüchtige Flüssigkeit.

aus SiH_3Cl_2 $\text{SiH}_2(\text{O})$; sich schnell zu nichtflüchtigen Polymeren kondensierend.

$\text{SiH}_2(\text{NH})$; sich schnell zu nichtflüchtigen Polymeren kondensierend.

aus SiHCl_3 $[\text{SiH}(\text{O})_2]_2\text{O}$; hochpolymer, nichtflüchtig.

$[\text{SiH}(\text{NH})_2]_2\text{NH}$; hochpolymer, nichtflüchtig.

aus SiCl_4 $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O})$; hochpolymer, nichtflüchtige Kieselsäure, beim Erwärmen in ebenfalls hochpolymeres SiO_2 übergehend.

$\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$; hochpolymer, nichtflüchtig, beim Erwärmen in ebenfalls hochpolymeres $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ übergehend.

Charakteristisch für die Siliciumverbindungen ist ihre Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser, durch welches sie mehr oder minder schnell in Kieselsäure verwandelt werden. Soweit sie flüchtig sind, entzünden sich die meisten von selbst an der Luft.

Diese wenigen Striche geben bereits ein Bild von der Siliciumchemie, das eine Vergleichung mit der organischen Chemie ermöglicht. An Ähnlichkeiten zeigt es: Übereinstimmende Formeln, als Folge gleicher Wertigkeitsverhältnisse; Bildung von Atomketten ziemlicher Länge; Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. An Abweichungen dagegen: Viel stärkere Neigung zur Kondensation der Moleküle, besonders der sauerstoffhaltigen; größere Affinität des Siliciums gegenüber negativen Liganden (Sauerstoff, Halogen) und daher Empfindlichkeit fast aller Siliciumverbindungen gegenüber Wasser und Luft.

Was die Chemie des Bors anbetrifft, so genügt es für unsere Betrachtungen, wenn wir hier nur die Hydride eingehender behandeln. Es gibt ihrer eine große Zahl; etwa ein Dutzend wurden rein isoliert oder als chemische Individuen charakterisiert. Die einfachsten sind zwei gasförmige, B_2H_6 und B_4H_{10} , und zwei flüssige, B_3H_9 und B_6H_{10} . Ihnen schließen sich viele feste an: kristallisierte und amorphe, lösliche und unlösliche, farblose und gefärbte. Die wasserstoffärmsten nähern sich in Farbe und übrigen Eigenschaften dem elementaren Bor, wie ja auch die in der fossilen Kohle enthaltenen kohlenstoffreichen Verbindungen schon sehr dem Element Kohlenstoff ähneln. Offenbar ist die Neigung des Bors zur Bildung hochmolekularer Hydride mit „Ketten“ oder „Ringen“ von Boratomen sehr groß. Bemerkenswert ist, daß ein Borhydrid mit nur einem Boratom im Molekül nicht existiert, obwohl die Alkylverbindungen $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ usw. leicht zu erhalten sind. Auch einen Borwasserstoff mit drei Boratomen gibt es nicht.

⁶⁾ Ob die „Kondensation“ in der Bildung großer Einzelmoleküle oder in der Entstehung — amorpher oder kristallinischer — nicht löslicher und nicht flüchtiger Erscheinungsformen, welche keine einzelnen Moleküle mehr erkennen lassen, zum Ausdruck kommt, ist belanglos. Beides ist die Wirkung ähnlicher chemischer Verhältnisse.

Die Borhydride sind äußerst reaktionslustig. Teilweise schon in der Kälte verändern sie sich, wobei in vielfach sehr komplizierten Reaktionen eine Fülle von Verbindungen auftritt. Wasser hydrolysiert die niedrigrhomolekularen schnell zu Borsäure und Wasserstoff. Mit Alkalien entstehen eigentümliche „Hypoborate“, Salze von Borsäuren, welche offenbar noch unmittelbar an Bor gebundenen Wasserstoff enthalten. Zu weiteren merkwürdigen Reaktionen führt die Einwirkung von Halogenen, von Ammoniak, von Acetylen, von Natriumamalgam.

Vier Dinge sind für die Chemie des Bors, die sich hier erschließt, besonders charakteristisch:

1. Die Seltsamkeit der Formeln, die der Erklärung durch einfache und konstante Valenzzahlen spotten.

2. Das Überwiegen der Sauerstoff-Affinität, wie es z. B. in der leichten Zersetzung der Hydride durch Wasser zum Ausdruck kommt.

3. Die Neigung zur Kondensation der Moleküle: Existenz zahlreicher hochmolekularer Hydride; Fehlen flüchtiger Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen.

4. Die Unbeständigkeit der Verbindungen, welche im Molekül nebeneinander positive und negative Liganden enthalten. So zerfällt z. B. B_2H_6Cl von selbst in Hydrid und Chlorid.

Schon diese ersten Schritte auf dem Gebiete der Borchemie zeigten, daß hier eine Mannigfaltigkeit der Reaktionen und Verbindungsformen herrscht, welche durchaus an die Kohlenstoffchemie erinnert. Leider ist dieses Gebiet schwer zugänglich. Die Borhydride, über die der Weg führt, sind äußerst schwierig und nur in sehr geringen Ausbeuten zu erhalten. Es muß fraglich erscheinen, ob sich der große Aufwand an Mühe, Zeit und Geld lohnen würde, ohne den der weitere Ausbau der Borchemie nicht möglich wäre. Die Kenntnis der einfachsten Verbindungsformen, insonderheit der einfachsten Hydride des Bors aber dürfte berufen sein, in der Entwicklung unserer Anschauungen über chemische Bindung, Affinität und Valenz eine wichtige Rolle zu spielen. Diese so eigentümlich zusammengesetzten Stoffe, deren Molekulargewichte einwandfrei festgestellt sind, beweisen deutlicher als irgendeiner anderer Bereich der Chemie die Unzulänglichkeit unserer bisherigen, der Kohlenstoffchemie entlehnten Vorstellungen. Die Ebenmäßigkeit der Bindungsverhältnisse in der organischen Chemie — die Sauerstoff-Affinität, die Wasserstoff-Affinität und die sogenannte Koordinationszahl übereinstimmend vier! — hat die Chemiker zu lange auch bei den übrigen Elementen an eine Einfachheit glauben lassen, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Noch fehlt es an einer einleuchtenden theoretischen Deutung des anorganischen Verbindungsreichtums. Denn selbst die für die systematische Ordnung und Verknüpfung so fruchtbare Wernersche Koordinationslehre sagt uns in ihrer bisherigen Form über das Wesen der Atombindungen recht wenig. Wer nicht zu sehr in Einzelheiten verstrickt ist, weil er sich selbst auf diesem schwierigen Gebiete theoretischer Erkenntnis plagt, sondern dem Kampf der Meinungen aus größerer Entfernung zusieht, empfindet die heute vertretenen Anschauungen, die Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebenvalenzen, zwischen Koordinations- und Valenzbindungen, zwischen polaren und nichtpolaren Verbindungen, als äußerst unbefriedigend. In diesem Gefühl des Unbehagens bemühen sich ja gerade jetzt viele Forscher, Chemiker und Physiker, um die Vervollkommenung unserer Vorstellungen über die Atombindung in den Molekülen, wobei es auch nicht an Hypothesen über die Konstitution der Borhydride fehlt¹⁾. Hoffentlich läßt sich eine Betrachtungsweise finden, welche die Fülle der anorganisch-chemischen Tatsachen dem Verständnis ebenso näher bringt, wie es bei der organischen Chemie — auch erst nach heißen und oft vergeblichen Bemühungen! — gelungen ist.

Und nun wollen wir noch einmal einen Blick auf den Kohlenstoff und seine drei Nachbarelemente werfen. Wir erkennen jetzt deutlich, daß sich an dieser Stelle des periodischen Systems die chemischen Eigenschaften von Element zu Element ganz regelmäßig ändern. Die Kohlenstoffchemie hält die Mitte zwischen der Chemie des Bors, des Stickstoffs und des Siliciums. Der Kohlenstoff vereinigt die chemischen Talente seiner Nachbarn, und umgekehrt finden sich bei diesen die wesentlichen chemischen Fähigkeiten des Kohlenstoffs getrennt wieder:

Vierwertigkeit und formal gleiche Zusammensetzung der Verbindungen beim Silicium:

Reichtum an Verbindungen und Reaktionen, Neigung zur Bildung langer „Atomketten“ beim Bor;

Neigung zur Bildung niedrigmolekularer flüchtiger Verbindungen beim Stickstoff;

Neigung zur Bildung hochmolekularer nichtflüchtiger Verbindungen beim Silicium und Bor;

Fähigkeit zur Bildung von Molekülen, welche gleichzeitig positive und negative Liganden, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten, beim Stickstoff und Silicium.

Die letztgenannte Eigenschaft ist aber bei den Nachbarn des Kohlenstoffs nur in geringem Maße, beim Kohlenstoff dagegen ganz außerordentlich entwickelt. Und damit stehen wir zu dem für die hervorragende Stellung der Kohlenstoffchemie entscheidenden Punkte:

¹⁾ Vgl. z. B. W. Hückel, Z. f. Elektrochem. 27, 308 [1921]; W. Dilthey, Z. f. angew. Chem. 34, 596 [1921]; A. Benrath, Z. f. angew. Chem. 35, 33 [1921]; auch W. Biltz, Z. f. physik. Chem. 100, 52 [1922].

Die bei den Nachbarn einseitig ausgebildeten chemischen Fähigkeiten sind beim Kohlenstoff zu höchster Symmetrie und Harmonie gegeneinander ausgeglichen. Darum ist der Kohlenstoff imstande, in unübersehbarer Mannigfaltigkeit Verbindungen zu bilden, welche Sauerstoff und Wasserstoff nebeneinander enthalten, wie die großen Klassen der Fette und Kohlehydrate, denen sich noch die Gruppe der stickstoffhaltigen Eiweißsubstanzen anschließt. Darum sind die Kohlenstoffverbindungen in der Natur so leicht chemischen Veränderungen, dem steten Spiele von Reduktion und Oxydation, zugänglich. Darum schließlich werden sie durch Luft und Wasser, die Allerwelts-Reagenzien, nicht in einer Richtung verändert. Im Gegensatz zu Ihnen strebt, wie schon bemerkt wurde, der negativeren Stickstoff, wenn er chemisch gebunden ist, in der Natur der Hydrid-Form, dem Ammoniak, zu; die positiveren Elemente Bor und Silicium aber unterliegen unter denselben Verhältnissen vollständiger Oxydation und infolgedessen, wegen der Kondensationsneigung ihrer Oxyde, der Mineralisierung. Die vielseitigen und feinen chemischen Talente, mit welchen auch Bor, Stickstoff und Silicium begabt sind, können sich in der Natur nicht entfalten. Sie zu wecken, bleibt der Kunst des Chemikers vorbehalten.

Übrigens entspricht es durchaus unseren heutigen theoretischen Vorstellungen über den Atombau, wenn der Kohlenstoff das chemisch beweglichste aller Elemente ist und wenn gerade er zur Grundlage des organischen Lebens wurde.

Man nimmt ja an, daß die Atome aus einem positiv geladenen Kern bestehen, den negativ geladene Elektronen umgeben, und daß der chemische Charakter der Atome im wesentlichen durch Zahl und Beweglichkeit der äußersten Elektronen bestimmt wird. Die Elektronenhülle der Edelgas-Atome zeichnet sich durch größte Stabilität aus, wodurch sich die chemische Indifferenz dieser Elemente erklärt. Die Atome der übrigen Elemente sollen das Bestreben haben, ihre Elektronenhüllen denjenigen der Edelgase anzupassen, indem sie Außenelektronen abzugeben (positive Elemente) oder Elektronen anderer Atome in ihren eigenen Elektronenverband aufzunehmen suchen (negative Elemente).

Nun steht der Kohlenstoff, mit vier Außenelektronen, mitten

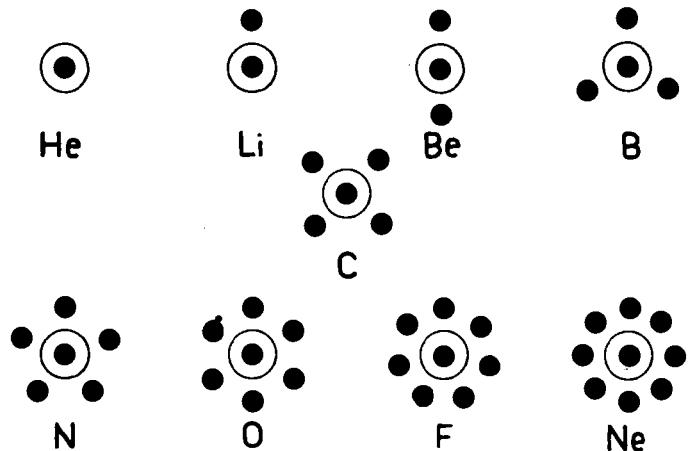


Fig. 2.

zwischen den beiden Edelgasen Helium und Neon (vgl. die Abbildung). Sein Atom muß also, Buridans Esel ähnlich, schwanken, ob es seine Elektronenhülle dem Helium oder dem Neon anpassen, ob es Elektronen abgeben oder aufnehmen soll; d. h. positiver und negativer Charakter halten sich in ihm die Wage.

Andererseits ist das Kohlenstoffatom unter den Elementen, die durch ähnliche Elektronen-Verhältnisse ausgezeichnet sind, dasjenige mit der niedrigsten positiven Ladung des Atomkerns. Infolgedessen sind bei ihm in besonderem Maße Beweglichkeit der Elektronen und reibungloses Spiel der chemischen Kräfte zu erwarten. So weist auch die Theorie dem Kohlenstoff eine bevorzugte Stellung unter den übrigen Elementen zu.

[A. 136.]

Über das Verhalten des Schwefels der Kohlen bei der trockenen Destillation.

Von F. FOERSTER.

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden, (Eingeg. 26./5. 1922.)

Die kürzlich¹⁾ von mir und W. Geisler mitgeteilte Untersuchung über das Verhalten des Schwefels der Kohlen bei der trockenen Destillation führte zu dem Ergebnis, daß aus den Steinkohlen hierbei der Hauptsache nach der Pyritschwefel als solcher verschwindet, und zwar im wesentlichen als Schwefelwasserstoff in die Destillationsgase übertritt, und daß dessen Entstehung vor allem auf den Einfluß des aus der Kohle entweichenden Wasserdampfes zurückzuführen ist. An-

¹⁾ Diese Zeitschr. 35, 193 [1922].