

nicht Träger des Ferments sein können. Es ist somit recht wahrscheinlich, daß das pikrococinspaltende Ferment im Kern lokalisiert ist, und es erhebt sich die Frage, ob dieses Ferment nicht gar Baustein eines Chromosoms ist.

Dazu läßt sich folgendes sagen: Die Verknüpfung von Gen und Merkmal gehört zu den interessantesten Problemen der Biologie überhaupt, nicht nur auf dem Gebiet der Sexualität und der Geschlechtsbestimmung. Wenn man in einem Chromosom einen Erbfaktor, d. h. ein Gen, ausfindig gemacht hat, das dafür verantwortlich ist, daß z. B. die Augen blaue oder braune Farbe annehmen, so ist es klar, daß diese Wirkung des Gens keine ganz unmittelbare sein kann, sondern daß auf dem Wege bis zum sichtbaren Merkmal, z. B. der Augenfarbe, irgendwelche Mechanismen eingeschaltet werden. Im Laufe der letzten Jahre hat man erkannt — es handelt sich um Arbeiten von A. Kühn, Becker, Piepho und anderen Forschern²³⁾ —, daß es genabhängige Wirkstoffe gibt, die auf dem Weg vom Gen zum Merkmal liegen. Man kann, um beim angeführten Beispiel zu bleiben, an geeigneten Organismen auch mit Hilfe von wirksamen Extrakten, in denen diese genabhängigen Stoffe enthalten sind, erreichen, daß die Augen entweder schwarze oder rote Farbe annehmen.

Das Safranal gehört ganz offenbar in die Reihe dieser genabhängigen Wirkstoffe. Es ist eine niedrigmolekulare Verbindung. Es wird nur von Zellen, die ein bestimmtes Gen tragen, gebildet. Das Merkmal, das es bestimmt, ist das der Männlichkeit.

Was ist nun genetisch über die Chromosomen und Gene von *Chlamydomonas* bekannt? Wir wissen, daß diese Chromosomen mindestens 42 Erbfaktoren (Gene) enthalten, darunter F (bestimmt weibliches Geschlecht), M (bestimmt männliches Geschlecht), S (den Augenfleck bedingend), t' (Sublietörzie hervorrufend) usw.²⁴⁾.

Die Frage, vor der wir stehen, lautet jetzt genauer: Ist das, pikrococinspaltende Ferment mit dem Gen M identisch oder liegt es nur auf dem Weg zwischen M und dem Merkmal? Eine endgültige Beantwortung dieser Frage dürfen Sie von mir nicht erwarten. Aber viele Eigenschaften des Ferments stimmen mit denjenigen überein, die

²³⁾ A. Kühn, Die Auslösung von Entwicklungsvorgängen durch Wirkstoffe, diese Ztschr. 52, 399 [1939]; E. Becker, Naturwiss. 26, 483 [1938]; E. Plagge u. E. Becker, Biol. Zbl. 58, 231 [1938]; A. Butenandt, Neue Probleme der biologischen Chemie, diese Ztschr. 51, 617 [1938].

²⁴⁾ F. Moewus, unveröffentlicht.

man für ein Gen annehmen darf. Es ist eine sehr hochmolekulare, hitzeempfindliche organische Verbindung; es ist äußerst fest, offenbar im Kern verankert; es kommt, wie ich schon sagte, in der Zelle in Konzentrationen vor, die — verglichen mit derjenigen von Stoffwechselfermenten — ungeheuer klein erscheinen; es ist schließlich nur in jenen Zellen nachweisbar, die genetisch eindeutig als männliche festgelegt sind.

Die Vorstellung, daß ein Gen die Eigenschaften eines Ferments besitzt, ist, neben Dutzenden von anderen Hypothesen²⁵⁾, rein spekulativ schon öfters ausgesprochen worden. In keinem Falle konnte gesagt werden, welche speziellen Wirkungen ein solches Ferment haben sollte. Es hat den Anschein, daß die Untersuchungen über die Geschlechtsbestimmung bei *Chlamydomonas* zum ersten Male die chemische Wirkungsweise eines Gens verständlich machen. Es handelt sich um ein Ferment, das ein Terpenglykosid spaltet; mag nun dieses Ferment mit dem Gen M bereits identisch sein oder zwischen beiden noch immer ein unbekanntes Etwas liegen.

Die Erkenntnisse, von denen ich heute berichtet habe, stützen sich auf ein Pionierwerk deutscher Biologen, das in Jahrzehntelanger, mühevoller Arbeit geleistet worden ist. Ohne diese Grundlagen wäre es kaum möglich gewesen, in einem Zeitraum von knapp zwei Jahren die chemische Natur von Befruchtungsstoffen und geschlechtsbestimmenden Stoffen, wenn auch nur an vereinzelten, dafür besonders günstigen Organismen, aufzuklären. Besonders verbunden fühle ich mich dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie in Berlin-Dahlem, an dem seit 1929 Herr Dr. Franz Moewus sich fast ausschließlich mit dem biologischen Studium der verschiedenen Chlamydomonasgameten befaßt hat, das er jetzt in Heidelberg fortführt, sowie dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. Max Hartmann, mit dem die gemeinsame Untersuchung der tierischen Befruchtungsstoffe am Beispiel der Seeigel begonnen worden ist. Diesen beiden Forschern ist es gelungen, das Wesen der Sexualität biologisch so weit aufzuklären, daß das Problem an einzelnen Punkten chemisch angreifbar wurde. Es ist mehr als Dank, was ich mit diesen Worten ausdrücken will. Es ist der Glaube, daß auch auf anderen Gebieten eine unverbrüchliche Zusammenarbeit unserer Hochschul- und Forschungsinstitute die Zukunft der Wissenschaft gestalten wird.

Eingeg. 15. Dezember 1939. [A. 106.]

) H. Stubbe, Genmutation, I. Teil., Handb. Vererbungswissenschaften, Bd. II F, Berlin 1938, „Über die Natur des Gens“, S. 30ff.

Die Chemie des Siliciums

Von Professor Dr. ROBERT SCHWARZ, Chemisches Institut der Universität Königsberg (Pr)

Im Reigen der chemischen Elemente darf das Silicium ein besonderes Interesse beanspruchen. Nächst dem Sauerstoff ist es in Form der Silicate als häufigstes Element am Aufbau der Erdrinde beteiligt. Diese Silicate sind aber nicht nur als Bausteine der Erde von geochemischer Bedeutung, sondern auch in Form künstlich geschaffener Produkte — Ziegel, Töpferware, Glas, Steinzeug, Porzellan, Zement — von hervorragendem praktischen und kulturellen Wert.

Das Element selbst ist infolge seiner metallähnlichen Eigenschaften ebenfalls von technischer, und zwar hauptsächlich metallurgischer Bedeutung. Die Verbindungen des Siliciums mit Metallen, die Silicide, spielen als Legierungsbestandteile eine zunehmend wichtige Rolle in der Metallurgie der Schwer- und Leichtmetalle.

Auch in rein wissenschaftlichem Sinne verdient das Silicium dank der Zahl und Art seiner Verbindungen besondere Aufmerksamkeit. Als das homologe Element des Kohlenstoffs bildet es Verbindungen, die der großen und überwiegend wichtigen Klasse der organischen Verbindungen formal gleichen und ähnlich wie diese zu vielseitigen und durchaus eigenartigen Reaktionen befähigt sind.

Die seit über einem Jahrhundert betriebene Bearbeitung der Siliciumchemie hat ein sehr umfangreiches Material ergeben und ein abgerundetes Bild dieses wichtigen Teilgebietes geschaffen. Was an neueren Erkenntnissen in den letzten

Jahren, insbes. auch durch eigene Arbeiten¹⁾, gewonnen wurde, soll in Kürze in den folgenden Kapiteln dargestellt werden.

Das Element wurde von Berzelius entdeckt, der es im Jahre 1822 durch Reduktion des Siliciumfluorids mit metallischem Kalium darstellte. Besser gelingt die Darstellung nach Wöhler (1856) auf alumino-thermischem Wege durch Reduktion des Kaliumfluorsilicats $K_2[SiF_6]$, wobei das Aluminium in geschmolzenem Zustande als Lösungsmittel wirkt, aus dem das Silicium beim Abkühlen auskristallisiert. Technisch wird Silicium durch Reduktion des Siliciumdioxys in Form von Quarzpulver mittels Kohle im elektrischen Ofen bei Gegenwart von Eisen dargestellt. Das Eisen verhindert die Bildung des Carbids, führt aber gleichzeitig zur Bildung einer Ferro-Silicium-Legierung, so daß bei diesem Verfahren kein völlig reines Silicium entsteht. Das technische Produkt enthält meistens 3—5% Eisen, man stellt aber oft auch absichtlich Legierungen mit 20 und mehr Prozent Eisen dar. Die Umsetzung erfolgt fast ausschließlich im elektrischen Ofen, da die stark negative Wärmetönung der Reaktion $SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 135 \text{ Cal}$ eine Reaktionstemperatur von etwa 1900° bedingt. Auch mit SiC kann man SiO_2 nach $2SiC +$

¹⁾ Der Verfasser hat in den letzten 25 Jahren über 50 Einzelabhandlungen über das Gebiet der Siliciumverbindungen veröffentlicht. In dem vorliegenden Aufsatz hat er seine Forschungsergebnisse zusammenfassend in gedrängter Kürze dargestellt. Dementsprechend stellt diese Zusammenfassung keine Monographie des Siliciums dar, die ja wesentlich umfangreicher ausfallen müßte. Sie berücksichtigt deshalb auch nur in bescheidenem Maße die Arbeiten anderer Autoren.

$\text{SiO}_2 = 3\text{Si} + 2\text{CO}$ reduzieren, ferner mit Al bei Anwesenheit von Schwefel. Schließlich kann man auch SiCl_4 -Dampf mit Wasserstoff reduzieren²⁾.

Das kristallisierte Silicium bildet graue glänzende Kristalle des regulären Systems. Das Kristallgitter entspricht dem des Diamants. In der Metallurgie dient das Silicium als Desoxydationsmittel des Eisens, ferner für die Darstellung siliciumreicher Eisenlegierungen mit etwa 12—18% Si, die große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zeigen. Das Silicium läßt sich auch als Elektrodenmaterial verwenden. Es besitzt mit zunehmender Temperatur ansteigendes elektrisches Leitvermögen. Wegen der oberflächlichen Ausbildung einer SiO_2 -Schicht kann es als Gleichrichter benutzt werden.

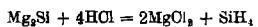
Von den **Siliciden** sind außer den im Ferro-Silicium vorliegenden Eisensiliciden³⁾ heute insbes. auch die Aluminium-Silicide von praktischer Bedeutung geworden. Das Silumin ist eine Gußlegierung mit 12—13% Si und einem Schmelzpunkt von 570°. Kupfersilicide liegen in den sog. Siliciumbronzen vor, sie verleihen dem Kupfer eine große Festigkeit.

Calciumsilicid CaSi_2 wird von der Th. Goldschmidt A.-G. nach $3\text{CaO} + 5\text{Si} = 2\text{CaSi}_2 + \text{CaSiO}_3$ dargestellt. Es dient als Desoxydationsmittel. Über das System Ca—Si sind eingehende Untersuchungen von L. Wöhler⁴⁾, und in neuester Zeit von H. H. Franck⁵⁾ angestellt worden.

Mit Magnesium verbindet sich das Silicium zur Verbindung Mg_2Si , die nicht nur praktisch als besonders kräftig wirkendes Desoxydationsmittel, sondern auch in wissenschaftlicher Hinsicht als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Siliciumhydride Bedeutung erlangt hat.

Die gesättigten **Hydride oder Silane** vom Typus $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ bilden das Gegenstück zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen Methan, Äthan, Propan usw. Während aber beim Kohlenstoff die Fähigkeit zur Kettenbildung enorm ist, hört sie bei den Silanen bereits nach Erreichen einer sechsgliedrigen Kette auf. Nach den Untersuchungen von A. Stock⁶⁾ existieren lediglich sechs Silane, SiH_4 bis Si_6H_{14} . Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen, die bei tiefer Temperatur nicht mit Sauerstoff oder Wasser reagieren, ist bei den Silanen die Kette ungemein empfindlich. Schon das Disilan verbrennt an der Luft spontan, und durch wäßrige Alkalien werden alle Silane unter Wasserstoffentwicklung zu Kieselsäure umgewandelt. Die hohe Sauerstoffaffinität des Siliciums, die in der hydrolytischen Spaltung zum Ausdruck kommt, kennzeichnet den unterschiedlichen Charakter von Kohlenstoff- und Siliciumchemie und macht verständlich, daß trotz mancher formaler Übereinstimmung im Typus der Verbindungen ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den beiden Klassen besteht.

Sehr eigenartig ist der Chemismus der Bildungsreaktion der Silane, dem die übliche Gleichung



keineswegs genügt, da durch sie die gleichzeitige Entstehung der homologen Silane nicht zum Ausdruck kommt. Sie entspricht ferner nicht der Tatsache, daß nur rd. 15% des eingesetzten Siliciums in Form von Silanen erscheinen, der Rest aber in Form sauerstoffhaltiger Verbindungen als Bodenkörper zurückbleibt. Der komplizierte Reaktionsmechanismus konnte in den letzten Jahren durch eine eingehende Untersuchung geklärt werden⁷⁾.

Durch Anwendung von alkoholischer statt rein wäßriger Salzsäure wurde die sonst stürmisch verlaufende hydrolytische Reaktion so weit gedrosselt, daß intermediär auftretende Zwischenkörper faßbar wurden. Hierbei konnte zunächst festgestellt werden, daß die Zersetzung primär nur unter Wasserstoffentwicklung ohne Bildung von Silanen verläuft. Das stahlblaue Magnesiumsilicid wandelt sich hierbei in ein weißes Produkt um, das stark reduzierende Eigenschaften

²⁾ Zitiert nach Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chemie 1932, Bd. 9, S. 484.

³⁾ Nach F. Körber (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 371 [1926]) existieren Fe_2Si_2 , FeSi u. FeSi_2 , von denen nur das bei 1440° schmelzende FeSi im flüssigen Zustand beständig ist.

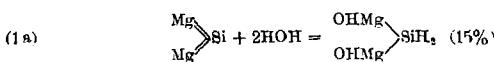
⁴⁾ L. Wöhler u. F. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 120, 49 [1921].

⁵⁾ H. H. Franck u. V. Louis, ebenda 242, 117 [1939].

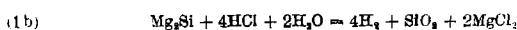
⁶⁾ Zusammenfassende Darstellung der Siliciumhydridarbeiten, Ber. dt. chem. Ges. 54, 142 [1921], und Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 341 [1926].

⁷⁾ R. Schwarz u. E. Komrad, Ber. dt. chem. Ges. 55, 3242 [1922]; R. Schwarz u. Th. Hoefer, Z. anorg. allg. Chem. 143, 321 [1925]; R. Schwarz u. P. Royen, ebenda 215, 288 [1933].

gegen Permanaganat, Silbernitrat und alkoholische Bromlösungen zeigt und an der Luft sofort verpufft. Die Analyse dieses Körpers ergab die Zusammensetzung $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{SiH}_4$. Seiner Entstehung entspricht die Gleichung 1a:

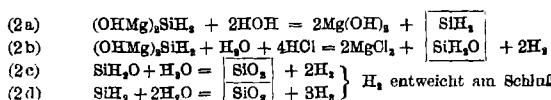


In dem gefaßten Zwischenprodukt erscheinen nicht mehr als 15% des angewandten Siliciums. Da kein Silicium als Silan weggegangen war, mußte nach dem Verbleib der restlichen 85% gesucht werden. Die Untersuchung des vom Bodenkörper abfiltrierten Zersetzungsbades ergab, daß neben der Reaktion 1a die Reaktion



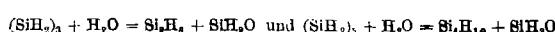
zu 85% abläuft. Das SiO_2 erscheint hierbei im Filtrat als sehr stabiles Alkoholsol der Kieselsäure. Diese Gleichung erklärt die Wasserstoffentwicklung in den ersten Stadien der Reaktion. Schreitet man nun zu einer Verdünnung des Alkohols des Zersetzungsbades mit Wasser, so setzt die Bildung von Silanen ein. Gleichzeitig entsteht ein Bodenkörper, den man früher als „Geuthersches Oxyd“ zu bezeichnen pflegte.

Die genaue, recht schwierige Untersuchung des Bodenkörpers, auf deren Einzelheiten ich hier nicht eingehen will, führte zu dem Ergebnis, daß er aus drei Komponenten, nämlich einem festen Siliciumhydrid der Formel SiH_4 , aus Prosiloxan SiH_2O , und aus Siliciumdioxyd besteht. Die Entstehung dieser einzelnen Verbindungen wird durch die Gleichungen 2a—d erklärt.



c und d erklären die Wasserstoffentwicklung im letzten Stadium der Gesamtreaktion, wenn die Bildung der Silane bereits vollendet ist, a und b lassen die Bildung des Bodenkörpers erkennen, sagen aber zunächst noch nichts über die Entstehung der gesättigten Silane aus.

Wir nehmen an, daß das „Silen“ als Radikal nicht beständig ist, sondern sich sogleich mit seinesgleichen zusammenlagert und allmählich in einen hochpolymeren Zustand übergeht. Bevor dieser jedoch erreicht ist, muß es sehr empfindlich gegen den Angriff des Wassers sein; durch Hydrolyse werden gleichzeitig neben Prosiloxan die verschiedenen Silane nach Gleichungen gebildet wie:



Dieses Schema ist also imstande, das bisher völlig ungeklärte Auftreten der höheren Silane bei der Zersetzung eines einheitlichen Silicides zu erklären. Gleichzeitig wird es der experimentell ermittelten Entstehung des Prosiloxans gerecht.

Zur Erhärtung der Theorie wurden die noch wenig geklärten Fragen über die Existenz ungesättigter Siliciumhydride bearbeitet und hierbei das für die Theorie bedeutungsvolle Polysilien ($\text{SiH}_2)_x$ isoliert.

Dieses Silen⁸⁾ ist erhältlich entweder durch Zersetzung der Silane, insbes. des Trisilans, durch starke elektrische Entladung, oder aber besser durch Zersetzung des Calcium-Mono-Silicids CaSi mit Eisessig oder absoluter alkoholischer Salzsäure. Das feste hellbraune Polysilien ist an der Luft selbstentzündlich und liefert bei der Verbrennung neben Silicium die ganze Reihe der gesättigten Silane. Im Sinne der obigen Theorie ergibt das Calcium-Mono-Silicid auf dem Umweg über das Silen ($\text{SiH}_2)_x$ mit verd. Säuren die gesättigten Silane neben Prosiloxan und Wasserstoff nach dem Schema $\text{CaSi} \rightarrow (\text{SiH}_2) \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die Germaniumhydride aus dem Calcium-Germanid CaGe über das ungesättigte Hydrid GeH_2 in ganz ähnlicher Weise entstehen können⁹⁾.

Während bei den Silanen die Fähigkeit des Siliciums zur Kettenbildung schon bei der Sechszahl aufhört, ist sie bei den

⁸⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 [1935].

⁹⁾ R. Schwarz u. P. Royen, ebenda 211, 412, 215, 295 [1933].

Siliciumchloriden nach neuesten Arbeiten¹⁰⁾ in gesteigertem Maße vorhanden und erlaubt hier die Darstellung eines zehngliedrigen Homologen des Tetrachlorids von der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$.

Mit dem Molekulargewicht 1060 steht dieses 22-Chlorid betreffs Molekülgröße an der Spitze aller anorganischen Verbindungen mit definiertem Molekulargewicht. Gleichzeitig ist es das langgliedrigste Gebilde der anorganischen Chemie. Seine Kettenlänge wird lediglich noch einmal von der Borverbindung $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ erreicht.

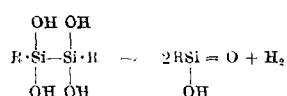
Während Siliciumtetrachlorid und auch die schon lange bekannten homologen Chloride Si_4Cl_6 und Si_5Cl_8 beim Überleiten von Chlor über 50%iges Ferrosilicium bei einer Temperatur von 200° entstehen, gelingt die Darstellung des höchsten homologen Gliedes $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ durch eine thermische Behandlung des Siliciumtetrachloriddampfes in Argonatmosphäre bei hohen Temperaturen in einer als „Abschreckrohr“ bezeichneten Apparatur.

Dieses besteht aus einem elektrisch geheizten Silitstab, der von einem wassergekühlten, doppelwandigen Kupferrohr umgeben ist. Das Gemisch der bei der Umsetzung entstehenden Chloride wird durch eine Destillation im Hochvakuum getrennt. Das $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ geht hierbei bei einer Temperatur von 215° als farbloses außergewöhnlich zähes Öl über. Für die Analyse wurden zwei verschiedene, sich einander ergänzende Methoden benutzt. Es wurde erstens das Verhältnis Silicium : Chlor bestimmt, zweitens die Menge des bei der Zersetzung mit Natronlauge frei werdenden Wasserstoffs ermittelt. Die Menge des Wasserstoffs ist von der Kettenlänge der Siliciumverbindung abhängig und dient somit zur Bestimmung dieser Größe. Beim 22-Chlorid wurde das Verhältnis $\text{Si} : \text{Cl} : \text{H} = 1 : 2,2 : 1,80$ gefunden.

Die Richtigkeit der Formel konnte durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden. Das Chlorid ist in Benzol unzersetzt löslich und lieferte nach der kryoskopischen Methode Werte, die in der Nähe des theoretischen Wertes 1060 lagen.

Eine Konstitutionsformel aufzustellen ist nicht ohne weiteres möglich, da bei einer 10gliedrigen Kette zahlreiche Isomere denkbar sind.

Über die Eigenschaften des Chlorids ist folgendes zu sagen: Die Verbindung stellt ein hochviscoses Öl dar und ist im Gegensatz zu den niederen Homologen brennbar. Sie entzündet sich bei Berührung mit einer Flamme und verbrennt knisternd unter lebhafter Feuererscheinung. Ebenso wie die niederen Chloride ist auch das Zweiundzwanzigchlorid ungemein empfindlich gegen Wasser, in dem es sofort in lebhafter Reaktion hydrolysiert wird. Hierbei entsteht ein weißes lockeres Pulver von der Formel $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22}$. Auch diese Verbindung verbrennt bei Berührung mit einer Flamme unter energetischer Verpuffung. Mit Alkalilauge zerlegt sich das Hydrolysenprodukt unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Alkalisilicat. Beim Erhitzen im Vakuum auf 200° tritt Zersetzung ein. Hierbei wird die Kette unter Wasserstoffentwicklung aufgesprengt, indem zunächst zwischen zwei benachbarten OH-Gruppen Wasser austritt, das dann unter Wasserstoffentwicklung und Ausbildung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung im Sinne des nachstehenden Schemas reagiert:

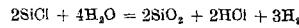


Führt man die thermische Behandlung des Siliciumtetrachlorids statt in Argonatmosphäre im Wasserstoffstrom durch, so entsteht das Zwanzigdihydrochlorid $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$, das sich ganz ähnlich wie der Grundkörper verhält und Hydrolysenprodukte von der Formel $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{20}\text{H}_2$, $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{21}\text{H}$ und $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22}$ liefert¹¹⁾.

Ein höchst merkwürdiger und sehr interessanter Körper entsteht bei der thermischen Zersetzung der hohen Siliciumchloride, nämlich das Siliciummonochlorid der Formel $\text{SiCl}^{12)}$.

Seine Darstellung wird so durchgeführt, daß man eine Probe des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ unter Normaldruck bei 300° in einer inerten Gasatmosphäre vercrackt. Hierbei bleibt ein fester

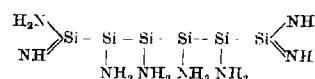
gelber Körper von blättriger amorpher Struktur zurück. In ihm ist das Atomverhältnis $\text{Si} : \text{Cl} = 1 : 1$. Bei der Zersetzung mit Alkalilauge liefert er 3 H auf 1 Si. Die Reaktion verläuft nach



Bei dem Crackprozeß entstehen neben dem festen Rückstand noch Chlorwasserstoff, Trichlormonsilan, Tetrachlorid, Hexachlorid, Oktachlorid und Dekachlorid. Das Gemisch dieser Reaktionsprodukte wird durch fraktionierte Destillation getrennt. Nach den in den einzelnen Fraktionen gefundenen Spaltstücken verläuft die thermische Zersetzung nach folgenden Reaktionsgleichungen:

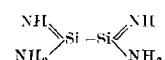
1. $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2 = 6\text{SiCl} + \text{Si}_5\text{Cl}_8 + \text{SiCl}_4 + 2\text{HCl}$
2. $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2 = 4\text{SiCl} + 2\text{SiHCl}_3 + \text{Si}_4\text{Cl}_{10}$
3. $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2 = 6\text{SiCl} + \text{SiHCl}_3 + \text{Si}_4\text{Cl}_6 + \text{SiCl}_4 + \text{HCl}$

Das Monochlorid macht beim Erwärmen auf 180° – 200° eine reversible Farbänderung nach Orangerot durch, eine Erscheinung, die offenbar mit dem ungesättigten Charakter zusammenhängt. Da der Stoff hochpolymer ist, muß man in ihm eine sehr langgliedrige Kette von Siliciumatomen annehmen, die in Form alternierender Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Der hochpolymere Charakter des Chlorids ergibt sich aus seinen Eigenschaften, nämlich seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, der Bildung ungesättigter Verbindungen bei der Bromierung und dem Verhalten gegenüber flüssigem Ammoniak und Wasser. Durch Ammoniak wird nämlich das Chlorid sowohl ammonolysiert als auch durch Aufspaltung der Kette unter Wasserstoffentwicklung in kleinere Bruchstücke zerlegt. Es entstehen hierbei vornehmlich Reaktionsprodukte mit 6 und 8 Silicium-Atomen. An die Stelle des Chlors treten Aminreste. Dort, wo eine Kettenspaltung erfolgt ist, findet sich eine NH-Gruppe. Das Formelbild des Reaktionsproduktes $\text{Si}_6(\text{NH}_2)_6(\text{NH})_2$ sieht also folgendermaßen aus:



Die Ergebnisse der Ammonolyse stehen in Übereinstimmung mit der Hydrolyse. Diese führt nicht sofort unter Wasserstoffentwicklung zu Kieselsäure, sondern in erster Stufe zu einem roten Hydrolysenprodukt $[\text{Si}(\text{OH})]_x$. In zweiter Stufe entsteht ein hellgelbes blättriges Produkt von der Zusammensetzung $\text{Si}_4(\text{OH})_6$. Dieses Hydrolysenprodukt reagiert mit konz. Salpetersäure unter Bildung eines sehr instabilen Produktes, das spontan explosiv zerfällt. Die entstehende Verbindung kann als eine Art „Siliciumnitrat“ gedeutet werden. Möglicherweise hat sie die Zusammensetzung $\text{Si}_4(\text{NO}_3)_6$. Mit trocknem Sauerstoff reagiert das Monochlorid in der Kälte nicht, bei 98° verbrennt es lebhaft zu SiO_2 . Durch Stickstoffdioxyd wird es schon bei Raumtemperatur unter glänzender Feuererscheinung verbrannt.

Auch von den anderen Halogeniden des Siliciums führt die Umsetzung mit Ammoniak zu einer ganzen Reihe von **Silicium-Stickstoff-Verbindungen**, von denen hier nur wenige herausgegriffen werden sollen. Wie A. Stock (l. c.) zeigte, bildet sich aus dem Monochlorsilan SiH_3Cl mit Ammoniak die dem Triethylamin analoge Verbindung $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ als eine leicht verdampfende, spontan entzündliche Flüssigkeit. Aus dem Tetrachlorid entsteht das $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, das bei 0° in $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ und bei 900° in das Silicam $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ übergeht¹³⁾. Vom Hexachlorid Si_2Cl_6 aus führt die Ammonolyse nach Schwarz u. Sexauer¹⁴⁾ zum



Dieses geht bei 400° in das polymere Silicocyan Si_2N_3 über. Alle diese Stickstoffverbindungen sind sehr wasserempfindlich und zerfallen mit Wasser unter Bildung von Kieselsäure und Ammoniak, die letzteren mit der Siliciumbrücke auch unter Entwicklung von Wasserstoff.

Ebenso wie die oben geschilderten hohen Chloride des Siliciums mit Wasser zu Hydrolysenprodukten umgesetzt werden, entstehen auch aus den einfachen Halogeniden sauer-

¹⁰⁾ R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 241 [1937].

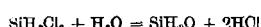
¹¹⁾ R. Schwarz u. R. Thiel, ebenda **235**, 247 [1938].

¹²⁾ R. Schwarz u. U. Gregor, ebenda **241**, 1 [1939].

¹³⁾ Blitz u. Wirthsauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4220 [1903].

¹⁴⁾ Ebenda **59**, 333 [1926].

stoffhaltige Verbindungen, die nach Stock als **Siloxane** bezeichnet werden. Die einfachste Verbindung dieser Klasse ist das **Prosiloxan**¹⁵⁾, ein Analogon des Formaldehyds. Es entsteht aus dem Dichlormonsilan SiH_2Cl_2 nach der Gleichung



Das Prosiloxan ist im Entstehungszustand gasförmig, es polymerisiert sich bald zu einer Flüssigkeit und schließlich zu einem festen Körper. Wird die Hydrolyse in benzolischer Lösung durchgeführt, so entsteht das hexamere $(\text{SiH}_2\text{O})_6$.

Sehr viel länger bekannt ist das Hydrolysenprodukt des Silico-Chloroforms SiHCl_3 , das Silico-Ameisensäureanhydrid oder Dioxo-Disiloxan $[\text{SiHO}]_2\text{O}$.

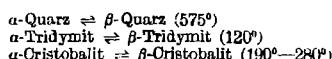
Altbekannt ist ferner auch die Silico-Oxalsäure, die durch Hydrolyse von Si_2Cl_6 entsteht und der Formel $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ entspricht.

Alle diese sog. Säuren sind aber nicht imstande, Salze zu bilden, denn mit Alkalilauge zersetzen sie sich sogleich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Diese Reaktion zeigt am deutlichsten den fundamentalen Unterschied zwischen Silicium- und Kohlenstoffchemie. Die Siliciumketten sind im Gegensatz zu den Kohlenstoffketten leicht mit Wasser aufzuspalten, und ebenso ist die Bindung zwischen Silicium und Wasserstoff im Gegensatz zu der C—H-Bindung ungemein empfindlich. Alle Siliciumverbindungen streben dem stabilen Oxyd SiO_2 viel energetischer zu als die Kohlenstoffverbindungen dem CO_2 .

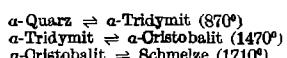
Ein besonders interessantes Oxydhydrid ist das von H. Kauitsky¹⁶⁾ genau untersuchte Siloxen $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$. Es entsteht aus CaSi_2 durch alkoholische Salzsäure in Pseudomorphose nach dem Silicid als fester weißer unlöslicher Körper. Seiner Feinstruktur nach ist es ein zweidimensionales Gebilde, das aus sechsgliedrigen Si-Ringen besteht, die durch O-Brücken verknüpft sind. Mit Jod entsteht bei 20° ein $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6\text{J}$, mit Brom $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6\text{Br}_3$ und schließlich $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6\text{Br}_6$. Diese Derivate lassen sich hydrolysieren zu Oxysiloxenen wie $\text{Si}_6\text{O}_3(\text{OH})_6$ und ammonolysieren zu Aminen, z. B. $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_6$. Die substituierten Siloxene sind stark gefärbt und fluorescieren.

Wenden wir uns nun der bekanntesten und häufigsten Verbindung, dem **Siliciumdioxyd**, zu, so betreten wir ein Gebiet, das von den bisher besprochenen Verbindungsklassen grundsätzlich verschieden ist, denn die Reaktionen des Dioxyds und seiner Derivate spielen sich nicht mehr unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser bei tiefen Temperaturen ab, sondern gehören im Gegenteil als dessen Hauptrepräsentanten in das Arbeitsgebiet bei hohen Temperaturen.

Das Oxyd findet sich in der Natur als Quarz oder Bergkristall entweder frei oder als Bestandteil kristalliner Urgesteine, wie Gneis und Granit. Polymorphe Formen des kristallinen Dioxyds sind der Tridymit und Cristobalit. Die eingehende Untersuchung von C. N. Fennet¹⁷⁾ hat die komplizierten Verhältnisse bei den verschiedenen polymorphen Formen aufgeklärt. Danach existieren die drei bekannten Kristallarten jeweils in einer α - und β -Form, so daß man im ganzen von sechs kristallisierten SiO_2 -Modifikationen sprechen kann. Die enantiotrop verlaufenden Reaktionen



vollziehen sich glatt, während die Umwandlungen



äußerst träge vorstatten gehen. Die beiden polymorphen Formen haben mit 2,32 eine geringere Dichte als der Quarz von der Dichte 2,65. Die Umwandlung von Quarz in Tridymit ist daher mit einer bedeutenden Volumzunahme verbunden, eine Erscheinung, die eine praktische Bedeutung insofern besitzt, als die aus Quarzsand hergestellten feuerfesten Silicate steine bei längerem Erhitzen auf hohe Temperaturen wachsen und damit einen besonders dichten Zusammenhang des Mauerwerks bewirken. Die drei polymorphen Formen verhalten sich auch in chemischer Hinsicht verschieden

insofern, als bei Raumtemperatur die stabile Modifikation, der Quarz, die geringste Reaktionsfähigkeit zeigt¹⁸⁾.

Der Schmelzpunkt des Cristobalits liegt bei 1710° . Bei noch höheren Temperaturen wird die Schmelze dünnflüssig und kann dann in Form von allerhand Geräten zum sog. Quarzglas verarbeitet werden. Die Bedeutung der Quarzglasgeräte als besonders temperaturunempfindliches und ultraviolettdurchlässiges Material ist allbekannt.

Das Siliciumdioxyd ist das Anhydrid einer größeren Zahl von Kieselsäuren und der sich von diesen ableitenden Silicate. Diese spielen, wie eingangs erwähnt wurde, sowohl in mineralogisch-geologischer Hinsicht als Bestandteil der Erdrinde, als auch als keramische Produkte eine bedeutende Rolle. Von großer technischer Bedeutung sind auch die Alkalisilicate oder Wassergläser, die durch Erhitzen von Siliciumdioxyd mit Soda oder Pottasche entstehen. Wasserglaslösungen, wie sie durch Erhitzen von Alkalisilicaten mit Wasser unter höherem Druck und bei höheren Temperaturen entstehen, spielen in der Technik der Anstrichfarben als mineralischer Leim eine große Rolle. In der Seifenindustrie werden sie als Zusatz zu Seifen und Waschmitteln verwendet.

Setzt man Alkalisilicatlösungen mit stärkeren Säuren um, so entsteht zunächst molekulardisperse, d. h. echte Lösung der einfachsten Kieselsäure H_4SiO_4 bzw. H_2SiO_3 . Schon nach kurzer Zeit polymerisieren sich diese Säuren zu höher molekularen Gebilden und führen damit zu einer kolloiden Lösung, dem Kieselsäuresol. Willstätter¹⁹⁾ hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Polymerisation vom pH der Lösung abhängt und am geringsten ist bei einem $\text{pH} = 3,2$. Wenn SiCl_4 -Dampf in Wasser hydrolysiert und die dabei entstehende Chlorwasserstoffsäure durch Bindung an Silberoxyd beseitigt wird, lassen sich molekulardisperse Kieselsäurelösungen von verhältnismäßig großer Beständigkeit gewinnen. Das Sol der Kieselsäure ist wie alle anderen Sole instabil und neigt dazu, durch Koagulation in das Kieselsäuregel überzugehen.

Ein Sol von besonders großer Stabilität und hohem Dispersitätsgrad kann auf folgendem Wege erhalten werden²⁰⁾:

Wenn man Kieselsäuregel mit Ammoniak behandelt, bildet sich Ammoniumsilicat²¹⁾, eine Verbindung, die in festem Zustand zwar nicht isolierbar ist, deren Existenz jedoch durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen wurde. Wenn man nun solchen Lösungen das Ammoniak durch Verdunsten entzieht, so erhält man schließlich ein rein wässriges, elektrolytfreies wasserklares Sol von hoher Dispersität. Es enthält etwa 0,3% SiO_2 und ist jahrelang haltbar. Das nach diesem Verfahren hergestellte Sol wird unter dem Namen Siliqid in den Handel gebracht und medizinisch in zweifacher Hinsicht verwendet: Als diagnostisches Hilfsmittel dient es zum Nachweis luetischer Erkrankungen in der Rückenmarkflüssigkeit im Sinne der von Schwarz u. Grinewald²²⁾ angegebenen sog. Siliqidreaktion. Zu therapeutischen Zwecken kann das Siliqid intravenös injiziert, nach Thoma²³⁾ und Klöppel²⁴⁾ als Heilmittel bei Typhus verwendet werden.

Das Gel der Kieselsäure, meist durch Umsetzung von konz. Alkalisilicatlösungen mit Salz- oder Schwefelsäure entstanden, stellt zunächst eine Gallerte mit 90 und mehr Prozent Wassergelhalt dar. Trocknet man sie ein, so entstehen Gebilde von außerordentlich großer innerer Oberfläche, die unter dem Namen Silicagel heute als ausgezeichnete Adsorptionsmittel für Gase und Dämpfe oder als Kontaktträger bei katalytischen Reaktionen Verwendung finden. 1 g eines solchen Silicagels kann eine innere Oberfläche von über 400 m^2 besitzen.

Was nun die eigentlichen Kieselsäuren angeht, so bestand betriffs der Zusammensetzung der Kieselsäuregelle seit den Untersuchungen von Bemmelen²⁵⁾ über die Beziehungen zwischen Wassergehalt des Gels und Dampfdruck der Gasphase, ganz besonders auch seit der Erweiterung dieser Ergebnisse durch Zsigmondy die Ansicht, daß definierte Kieselsäuren nicht existenzfähig seien, daß es sich vielmehr um das Dioxyd handele, dem in Abhängigkeit von Vorgeschichte und Versuchsbedingungen wechselnde Mengen imbibierten Wassers adsorptiv anhaften.

¹⁵⁾ A. Stock u. G. Somieski, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1851 [1919].

¹⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. **139**, 135 [1934].

¹⁷⁾ Ebenda **85**, 133 [1914].

¹⁸⁾ R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 422 [1912].

¹⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2280 [1928].

²⁰⁾ R. Schwarz, Kolloid-Z. **34**, 23 [1924].

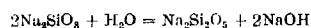
²¹⁾ R. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2358 [1916]; **52**, 601 [1919]; R. Schwarz u. R. Soward, ebenda **53**, 1 [1920].

²²⁾ Klin. Wschr. **3**, 1026 [1924].

²³⁾ Münch. med. Wschr. **1922**, 1603; Dtsch. Arch. klin. Med. **141**, 175 [1922].

²⁴⁾ Münch. med. Wschr. **1926**, 1800.

Wenn nun auch die Dampfdruckisothermen der Kieselsäure in der Tat keinen Anhaltspunkt für die Existenz von Hydraten ergeben, so gelingt ihr Nachweis doch nach einer anderen, nämlich präparativen Methode²⁵⁾. Das Verfahren beruht darauf, das nichtgebundene Wasser mit einem organischen Lösungsmittel wie Alkohol oder Aceton herauszuwaschen und so die Hydrate zu isolieren. Hierbei zeigt sich, daß aus allen Gelen, die aus Alkalisilicatlösungen entstanden waren, sich das Wasser bis auf rd. 13%, d. h. bis auf den der Disäure $H_2Si_2O_5$ zukommenden Gehalt entfernen läßt. Da in den Alkalisilicatlösungen ein Hydrolysen-Gleichgewicht nach



vorliegt, wird bei der Neutralisation mit Salzsäure dieses Gleichgewicht völlig nach rechts verschoben. Aus den $Si_2O_5^-$ -Ionen entsteht zunächst das monomere $H_2Si_2O_5$, welches sich rasch polymerisiert und in dieser Form das chemische Individuum des entstehenden Kieselsäuregels ausmacht. Geht man von kristallisiertem Natriumdisilicat aus und zersetzt dieses im festen Zustand mit starker Schwefelsäure, so entsteht in topochemischer Reaktion die Dikieselsäure, die in diesem Fall sowohl durch den isothermen Hydratabbau als auch durch ihr kristallines Röntgenogramm als chemisch einheitliche Verbindung charakterisiert werden kann²⁶⁾. Erwärmst man die Dikieselsäure auf 150°, so bricht das Gitter zusammen, das Produkt wird amorph. Auch durch sehr langsame Hydrolyse des Ortho-Kieselsäureäthylesters $Si(OCH_3)_4$ läßt sich, wie P. Thießen²⁷⁾ gezeigt hat, eine definierte Kieselsäure erhalten. Hierbei entsteht zunächst die Ortho-Kieselsäure H_4SiO_4 , die bei Wasserentziehung in ärmere Hydrate wie $H_6Si_2O_7$, H_2SiO_3 , $H_2Si_2O_5$ übergeht. Die Bindungswärme des Wassers in der Kieselsäure ist sehr gering. Sie beträgt nach Thießen nur 1,2—1,5 cal/Mol H_2O . Aus diesen niedrigen Bindungswärmern erklärt sich die geringe Stabilität der Kieselsäuren.

W. Biltz²⁸⁾ charakterisierte die Meta- und die Di-Kieselsäure durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber Ammoniak als definierte Verbindungen auf Grund der Tatsache, daß beide, mit flüssigem Ammoniak behandelt, Ammoniakate zu bilden imstande sind.

Von den natürlich vorkommenden Silicaten ist es der Kaolin, der als das wichtigste Rohmaterial der feinkeramischen Industrie im Vordergrund des technischen und wissenschaftlichen Interesses steht.

Das Naturprodukt, gelegentlich auch als Porzellanderde bezeichnet, findet sich in Deutschland hauptsächlich in Sachsen, Böhmen und Bayern, und zwar bemerkenswerterweise stets in ehemals vulkanischen Gegenden. Durch einen Schlämiprozeß kann es von stets vorhandenen Begleitstoffen wie Quarz, Feldspat und Glimmer weitgehend befreit werden. In völlig gereinigtem Zustand stellt der Kaolin dann einen einheitlichen chemischen Stoff dar, der mineralogisch als Kaolinit bezeichnet wird und der Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ entspricht²⁹⁾. Beim Erhitzen spaltet Kaolin die beiden Wassermoleküle gleichzeitig und bei konstanter Temperatur ab. Diese liegt bei einem Wasserdampfdruck von 10 mm bei 430°.

Das Hydrat besitzt exothermen Charakter, denn die Wasserabgabe ist, wie erstmalig von Le Chatelier³⁰⁾ an Hand von Erhitzungskurven nachgewiesen wurde, eine endotherme Reaktion. Die Wärmetönung der Hydratation ist in neuester Zeit von Elsner u. Gronow u. Schwietz³¹⁾ zu +55 cal/Mol berechnet worden. Beim Wasseraustritt entsteht aus dem Kaolingitter nach Schwarz u. Trageser³²⁾ intermedial ein wasserfreier „Anhydrokaolin“, der noch das ursprüngliche Kaolingerüst besitzt. Sekundär tritt dann ein Zerfall des Gitters unter Bildung des Metakaolins ein³³⁾. Dieser zerfällt bei stärkerem Erhitzen zunächst in Al_2O_3 und SiO_2 . Aus diesen Komponenten bildet sich bei noch höherer Temperatur

ein neues Aluminiumsilicat, der Mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse hat J. Gruner nachgewiesen, daß sich der Kaolin aus $[Si_2O_5]^{2-}$ -Netzebenen aufbaut, zwischen denen jeweils zwei $[Al(OH)_4]^{+1}$ -Schichten lagern.

Was die natürliche Entstehung des Kaolins angeht, so steht fest, daß sie an die Zersetzung von Feldspäten gebunden ist. Die Kaolinitierung ist eine chemische Reaktion, die sich durch die summarische Gleichung



wiedergeben läßt.

Nach einer von mir im Jahre 1925 aufgestellten Theorie³⁴⁾ soll dieser Übergang von Feldspat in Kaolin nicht, wie man bisher vielfach gemeint hatte, in einer Substitutionsreaktion erfolgen. Es wird vielmehr angenommen, daß zunächst eine vollständige hydrolytische Zersetzung des Silicats eintritt, worauf dann nachträglich unter ganz bestimmten Bedingungen eine Synthese aus den hydrolytischen Spaltstücken erfolgen könnte. Diese Theorie stützt sich auf folgende experimentelle Ergebnisse: Es wurde gezeigt, daß in wäßrigem Medium bei der Umsetzung zwischen Aluminium-Ionen und Alkali-Silikat, unabhängig vom Mengenverhältnis, jedoch in Abhängigkeit vom pH, nämlich in dem engen Bereich von $pH = 4,8 - 5,2$, eine Fällung erfolgt, die mit ihrer Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ bereits dem Kaolin entspricht, aber noch amorph ist und kein festgebundenes Hydratwasser enthält. Dieser Körper, der eine Vorstufe zum Kaolin darstellt, wurde als „Prokaolin“ bezeichnet. Daß es sich bei diesem Körper nicht um eine Mischung, sondern bereits um eine echte chemische Verbindung handelt, wurde auf verschiedene Weise nachgewiesen, insbes. auch durch einen Modellversuch, bei dem die analoge Germaniumverbindung $Al_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot nH_2O$ dargestellt wurde³⁵⁾.

Dieser Prokaolin geht nun bei gewöhnlicher Temperatur auch in langen Zeiträumen nicht in das kristalline Hydrat über. Wenn also auch in der Natur durch die Verwitterung der Feldspäte ein derartiges Aluminiumsilicat gebildet wird, so entstehen Stoffe vom Charakter des amorphen Prokaolins oder anderer geliger Aluminium-Hydrosilicate vom Typus der Allophane, die in Tonen und Lehmen vorhanden sind. Diese sind das Endprodukt einer Verwitterung durch die Atmosphären unter milden Bedingungen.

Ein Übergang des amorphen Prokaolins in den kristallisierten Kaolin läßt sich in vitro, wie erstmalig van Nieuwenburg³⁶⁾ (1929) und später W. Noll³⁷⁾ (1932) gezeigt haben, dadurch erzwingen, daß man den Prokaolin einer hydrothermalen Behandlung unterwirft. In Übereinstimmung damit haben wir festgestellt, daß solange kein erhöhter Druck herrscht, die Zersetzung der Feldspäte durch Wasserdampf und gasförmige Agentien wie Chlorwasserstoff und schweflige Säure nicht zu Kaolin führt.

Als letztes Glied in der Kette der Beweise für die oben genannte Theorie fehlte schließlich nur noch die künstliche Umwandlung von Feldspat selbst in Kaolin. Dahingehende Versuche führten zu dem gewünschten und erwarteten Erfolg³⁸⁾. Die Behandlung von Feldspat mit verd. Chlorwasserstoffsäure bei 300° in einer hydrothermalen Druckbombe ergab ein Produkt, das sich durch Wasserabbaukurve und Röntgenogramm als Kaolin identifizieren ließ. Der gleiche Erfolg wie mit Kalifeldspat trat auch bei der Behandlung von Anorthit und Leucit ein. Dieses Ergebnis muß als ein besonders wichtiger Beweis für die Richtigkeit der Theorie angesehen werden. Denn wenn verschiedenartig gebaute Ausgangsstoffe wie $KAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$ oder $KAlSi_4O_8$ sämtlich bei gleicher Behandlung das gleiche Endprodukt ergeben, wird eindeutig klar, daß die Überführung komplexer Alkali- oder Erdalkali-Aluminiumsilicate in den Kaolin keine Substitutionsreaktion sein kann, sondern daß eine Zersetzung und ein Aufbau im Sinne der oben ausgesprochenen Theorie vorliegen muß. Was die Abhängigkeit der Kaolinsynthese von der Temperatur anbetrifft, so ergab sich, daß diese nur

²⁵⁾ R. Schwarz u. H. Richter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 31 [1929].

²⁶⁾ R. Schwarz u. H. Richter, ebenda **60**, 1111 [1927].

²⁷⁾ P. Thießen u. O. Körner, Z. anorg. allg. Chem. **189**, 168, 174 [1930]; **197**, 307 [1931].

²⁸⁾ W. Biltz u. H. Raibls, ebenda **172**, 273 [1928].

²⁹⁾ R. Schwarz u. G. Trageser, ebenda **227**, 179 [1936].

³⁰⁾ Z. physik. Chem. **1**, 396 [1887].

³¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **216**, 109 [1933].

³²⁾ Chem. d. Erde **7**, 566 [1932].

³³⁾ Vgl. hierzu als neueste Arbeit: Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien von W. Eitel, H. O. Müller u. O. E. Rudczewski. Ber. dtsch. keram. Ges. **20**, 165 [1939].

³⁴⁾ R. Schwarz u. R. Walcker, Z. anorg. allg. Chem. **145**, 304 [1925].

³⁵⁾ R. Schwarz u. Trageser, ebenda **205**, 65 [1932].

³⁶⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 27 [1929].

³⁷⁾ Naturwiss. **20**, 366 [1932].

³⁸⁾ R. Schwarz u. G. Trageser, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 190 [1933].

zwischen 200° und 400° erfolgt. Unterhalb 200° tritt einfache Zersetzung, also ein Aufschluß des Ausgangsmaterials ohne Neubildung ein. Oberhalb 400° entsteht mit einem Maximum bei 470° Pyrophyllit³³⁾, ein dem Kaolin verwandtes Hydro-silicat der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ferner bildet sich bei diesen höheren Temperaturen auch noch der Böhmit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus allen Versuchsergebnissen folgt für die natürliche Entstehung des Kaolins, daß die Kaolinisierung der Feldspäte an erhöhte Temperatur und erhöhten Druck sowie schwachsaurer Medium gebunden ist. Das Optimum dürfte bei einer Temperatur von 300° und dem dazugehörigen Wasserdampfdruck von 85 at liegen⁴⁰⁾.

Im Hinblick auf die jetzt festgelegten Bedingungen der Synthese des Kaolins war es von Interesse, die Wirkung der hierbei in Anwendung gebrachten Agentien auf natürlichen Kaolin kennenzulernen. In vollständiger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Synthese zeigte sich, daß Kaolin bei Behandlung mit Salzsäure unter den Bedingungen, die die Synthese ermöglichen, unverändert bleibt. Dagegen wird er bei niedrigerer Temperatur von 220° abwärts durch Salzsäure im Autoklaven zersetzt. Aluminium geht hierbei als Chlorid in Lösung. Aus dieser Erkenntnis ergibt sich die Möglichkeit eines technischen Verfahrens zur Gewinnung von Tonerde aus Kaolin und kaolinhaltigen Tonen durch einen Säureaufschluß unter Druck⁴¹⁾. Behandelt man den Kaolin hydrothermal in alkalischem Medium, so geht er, wie schon im Jahre 1892 von *Thugutt* festgestellt wurde, in Alkalium-Aluminium-Hydrosilicate vom Typus der Zeolithe über.

Aus der großen Klasse der keramischen Erzeugnisse, die sämtlich auf der Ton- oder Kaolinbasis beruhende Silicate darstellen, sollen nur einige besonders interessante und technisch wichtige Beispiele herausgegriffen werden.

Was zunächst das **Porzellan** angeht, so entsteht dieser Werkstoff bekanntlich aus einer Masse, die aus etwa 50% Kaolin, 25% Feldspat und 25% Quarz zusammengesetzt und bei etwa 1425° gar gebrannt ist. Hierbei gibt der Kaolin sein Konstitutionswasser schon frühzeitig ab. Der Feldspat erweicht ab 1170°, wobei er in eine Schmelze und Leucit zerfällt. Die Schmelze wirkt lösend auf Tonsubstanz und Quarz ein, und es bildet sich in einer glasigen Grundmasse ein kristallisiertes Aluminiumsilicat von innig miteinander verwachsenen Nadeln neben unaufgelösten und halb aufgeschlossenen Quarzkörnchen aus.

Die Kristallnadeln, schon im Jahre 1847 erstmalig bei einer mikroskopischen Untersuchung an Dünnschliffen von *Oschatz* und *Wächter* beobachtet, wurden von *Vernadsky* mit kalter Flüssäure isoliert und als Sillimanit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_4$ angesprochen. Nach neueren Untersuchungen von *Bowen* und *Greig* bestehen aber diese Kristallnadeln nicht aus Sillimanit, sondern aus Mullit der Formel $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Bei einer Untersuchung über den Reaktionsmechanismus der Mullitbildung⁴²⁾ wurde einerseits auf analytischem Wege durch Isolierung der Mullitkristalle mit Hilfe von Flüssäure, andererseits durch Dünnschliffuntersuchungen und schließlich durch Modellversuche festgestellt, daß der Mullit im wesentlichen ein sekundäres Ausscheidungsprodukt der Schmelze ist. Die bei der thermischen Dissoziation aus dem Kaolin entstehende Tonerde und Kieselsäure lösen sich als solche — in geringerem Ausmaß vielleicht auch schon zum Mullitmolekül vereinigt — im Feldspatglas auf. Dieses vermag etwa 10% Mullit zu lösen. Auch der Quarz wird mit steigender Temperatur und wachsender Brenndauer allmählich in der Schmelze gelöst. Das so entstehende sehr saure Glas besitzt ein verringertes Lösungsvermögen für Mullit, so daß dieser mit steigender Säuerung aus der Schmelze auskristallisiert.

Die Ergebnisse technischer Prüfungen von Porzellanen im Vergleich mit ihrer Mikrostruktur zeigten die Bedeutung von Menge und Formart der Mullitkristalle für die physikalischen Eigenschaften des gesamten Werkstoffes⁴³⁾.

Wenn nun auch heute das chemisch-technische Porzellan ein Material von hohem Wert für industrielle Zwecke ist, so genügt es in bezug auf seine Feuerfestigkeit doch nicht den modernen Ansprüchen. Insbes. bei metallurgischen Prozessen liegen heute die Arbeitstemperaturen oberhalb 1500°, also auch oberhalb der Erweichungstemperatur des Porzellans. Nun sind zwar seit langer Zeit hochfeuerfeste Werkstoffe wie die *Marquardtsche* Masse bekannt, die bis 1800° Verwendung finden können. Sie haben aber den entscheidenden Nachteil, nicht gasdicht zu sein, kommen also z. B. für die Herstellung von Pyrometerrohren nicht in Frage.

Das Problem einer hochfeuerfesten und zugleich gasdichten Masse wurde von *A. B. Schwarz* vor etwa 20 Jahren durch die Herstellung der sog. Pythagorasmasse gelöst. Es handelt sich hierbei um einen keramischen Werkstoff, bei dem ebenso wie bei dem vorher genannten Typus der Erweichungspunkt des Kaolins durch Zusatz von Tonerde heraufgesetzt ist, bei dem aber durch einen gleichzeitigen Gehalt an Flüssmitteln eine frühzeitige Versinterung und damit ein gasdichter Scherben erreicht wird. Die hochfeuerfesten gasdichten Massen basieren also auf dem Dreistoffsysteem Kaolin—Tonerde—Feldspat. Für dieses wurde ein Schmelzdiagramm aufgestellt⁴⁴⁾, aus dem sich ergab, daß die niedrigst schmelzende Mischung unterhalb 1300°, die höchst schmelzende oberhalb 1950° liegt. Praktisch kommen aus dem Diagramm diejenigen Teilgebiete in Frage, in denen die Mischungen mit einem Erweichungspunkt zwischen 1750° und 1800° liegen, welche aber bereits bei einer Garbrandtemperatur von 1400° zu einem vollkommen gasdichten Scherben zusammengesintert sind. Das bemerkenswert breite Erweichungsbereich von etwa 400° beruht, wie insbes. die optische Untersuchung an Dünnschliffen dieses Systems zeigt, darauf, daß eine ausgesprochen gitterartige, ineinander innig verzahnte Anordnung der Mullitkristalle auftritt. Dieses Netzwerk stützt wie ein festes Knochengerüst die aus dem Feldspat gebildete erweichende Glaskomponente. Bei langem Erhitzen auf hohe Temperaturen verschwinden die glasigen Stellen schließlich vollkommen, und man erkennt, daß aus allen drei verwendeten Komponenten als Endprodukt im wesentlichen nichts weiter als ein faseriges Mullitgewebe entstanden ist. Die ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Werkstoffes stehen mit diesem Strukturbild in bestem Einklang.

Die Untersuchung der Zustandsdiagramme silicatischer Systeme ist eine recht schwierige Aufgabe. Auch bei Verwendung der sehr genauen statischen Methode von *Shepherd* u. *Rankin*⁴⁵⁾ führt sie nicht immer zur vollständigen Aufklärung. Inwieweit die elektrische Leitfähigkeit der Silicate bei der Aufstellung solcher Diagramme als Hilfsmittel herangezogen werden kann, darüber berichtet eine Untersuchung von *R. Schwarz* u. *J. Halberstadt*⁴⁶⁾. Diese Arbeit dient zugleich der allgemeinen Erforschung des Leitvermögens kristallisierter und glasiger Alkalisilicate. Anschließende Untersuchungen⁴⁷⁾, die sich mit dem elektrischen Verhalten der Gläser bei hohen Temperaturen bis zu 1000° befaßten, führten zu der Feststellung, daß bis in dieses Temperaturgebiet hinein, also auch oberhalb des Transformationspunktes, das *Faradaysche Gesetz* Gültigkeit hat, daß eine bipolare Leitfähigkeit nicht vorliegt, sondern praktisch nur die Natriumionen am Stromtransport teilnehmen, wobei das bei der Elektrolyse kathodisch abgeschiedene Natrium, sofern man unter Luftabschluß (in einer Stickstoffatmosphäre) arbeitet, im Glase als ein tief-dunkelblaues Sol erscheint.

Überblickt man das Gesamtgebiet der Siliciumverbindungen, so erkennt man leicht, daß die Eigenart und der Reiz der Chemie dieses Elementes durch den ungeheuren Kontrast gegeben ist, der zwischen den beiden Klassen besteht, nämlich dem unerschütterlichen Dioxyd und seinen Derivaten, die man bei den höchsten Temperaturen bearbeitet, und andererseits dem fragilen Gerüst der Siliciumketten, die bei ihren Reaktionen nur unter Verwendung subtler Arbeitsmethoden zu meistern sind.

Eingeg. 11. Dezember 1939. [A. 104.]

³³⁾ R. Schwarz u. G. Trageser, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 142 [1935].
³⁴⁾ R. Schwarz, Chemische Studien über tonige Verwitterung und Kaolinisierung. Schriften Königsberger Gelehrten-Ges., Naturw. Klasse, **13**, H. 2, S. 18 [1936].
³⁵⁾ R. Schwarz u. G. Trageser, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 148 [1935].
³⁶⁾ R. Schwarz u. H. Merck, ebenda **156**, 1 [1926].
³⁷⁾ R. Rieke, Ber. dtsc. keram. Ges. **6**, 144 [1925].

⁴⁰⁾ R. Schwarz u. E. Reidt, Z. anorg. allg. Chem. **192**, 1 [1929] (mit optischen Untersuchungen von K. Chudoba).
⁴¹⁾ Ebenda **68**, 370 [1910].
⁴²⁾ Ebenda **199**, 33 [1931].
⁴³⁾ Ebenda **203**, 365 [1932], **210**, 286 [1933], **211**, 185 [1933].