

(1—4 mg je kg) und Niere. Aus den Beobachtungen, daß mit der Nahrung verabreichtes Xanthopterin nicht im Harn erscheint, und daß es in pflanzlichem Material nicht zu finden ist, muß geschlossen werden, daß es im Säugerorganismus entsteht. Die Ausscheidung im Harn fanden Koschara u. Hrubesch bei allen Erkrankungen, die verstärkten Eiweißstoffwechsel zur Folge haben, erhöht, und bei hypophysärer Kachexie und bei Thallium-Vergiftung erniedrigt⁴¹⁾. Koschara vermutet daher, daß der Redoxfarbstoff als Wirkstoff beim oxydativen Stickstoff-Stoffwechsel fungiert. Wenn Xanthopterin dabei mit einem Kohlenhydrat kombiniert ist, dann wäre daran zu erinnern, daß bei Nuclein-Substanzen und beim Lactoflavin der Zucker- resp. Desoxyzuckerrest am entsprechenden Stickstoff-Atom der Purine⁴²⁾ und des Isobisalloxazins haftet, der dem tertiären N¹⁰ des Xanthopterins entspricht.

Die günstige Beeinflussung der experimentellen Ziegenmilchanämie der Ratte durch Xanthopterin, die von Tschesche u. Wolf gefunden wurde⁴³⁾, konnte von Romminger nicht bestätigt werden. Aber auch eine durch einseitige Eiweißernährung hervorgerufene Anämie bei Fischen wird durch Xanthopterin geheilt⁴⁴⁾.

Die pharmakologische Prüfung von synthetischem Xanthopterin und Leukopterin an Mäusen, Kaninchen und Katzen

⁴¹⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **240**, 127 [1936].

⁴²⁾ Ebenda **259**, 97 [1939].

⁴³⁾ Ebenda **258**, 39 [1939].

⁴⁴⁾ J. M. Gulland u. L. F. Story, J. chem. Soc. [London] **1938**, 692.

⁴⁵⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **248**, 34 [1937].

⁴⁶⁾ R. W. Simmons u. E. R. Novis, J. biol. Chemistry **140**, 679 [1941].

führte zu nekrotischer Schädigung des Pankreas, dadurch zu Hyperglykämie, die aber nicht zu Glykosurie führen kann, weil gleichzeitig eine Niereninsuffizienz hervorgerufen wird. Von intravenös zugeführtem Xanthopterin wird die Hauptmenge in der Niere gespeichert, ein Bruchteil mit dem Harn ausgeschieden und im Laufe der Zeit der größte Teil in unbekannter Weise im Organismus zerstört. Auch aus diesen Befunden läßt sich nicht auf die normale Funktion des Xanthopterins im Säugetier schließen⁴⁵⁾.

Leukopterin findet sich im Harn gesunder Menschen auch nicht in Spuren. Der sehr empfindliche Nachweis von Decker, bei dem die charakteristische Abhängigkeit der Fluoreszenz vom p_H benützt wird, wird die Suche danach in weitem biologischem Material erleichtern⁴⁶⁾.

Die für Naturstoffe neue Klasse der Pterine steht chemisch und biologisch als verbindendes Glied zwischen Purinen und Flavinen. Ihre Chemie ist bis auf Probleme zweiten Ranges erschöpfend untersucht. Für die Zukunft ist die Isolierung und Aufklärung weiterer Inhaltstoffe der Schmetterlingspigmente, die, wie z. B. das Erythropterin, merkwürdige und neuartige Reaktionen geben, die nächste Aufgabe. Weiter ist es notwendig, für die Aufklärung der Funktion des Xanthopterins im Säugetier — in den Pigmenten der Schmetterlinge fällt sie mit der der dort enthaltenen Purine zusammen — nach neuen Methoden zu suchen.

Eingeg. 18. Mai 1943. [A. 19.]

⁴⁵⁾ H. Hörlein, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **193**, 258 [1941].

⁴⁶⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 223 [1942].

Über die Verwandtschaft von Silicium- und Kohlenstoff-Chemie*)

Von Prof. Dr. R. SCHWARZ, Chemisches Institut der Universität Königsberg (Pr)

Sehr ungleich ist der Anteil der Elemente am Aufbau unserer Erde. Mengennäßig dominieren Sauerstoff und Silicium, die zusammen bereits 75% ausmachen. Es folgen Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium mit zusammen rd. 23%, für die große Schar der übrigen 80 Elemente bleibt nur noch wenig übrig. Dem Antlitz der Erde drücken zwei Elemente den Stempel auf: Silicium und Kohlenstoff. Sie sind in Gestalt ihrer mannigfachen Verbindungen die tragenden Säulen der irdischen Materie, ihre chemische Eigenart bedingt unsere Erscheinungswelt, die belebte und die unbelebte Natur. Die unbelebte Erdkruste, die Gebirge und Ebenen, die Sandwüste und der Ackerboden, dies ist das Reich des Siliciums, und auf ihm erscheint als das Reich des Kohlenstoffs die belebte Welt des Pflanzen- und Tierreichs.

Man sollte meinen, daß zwischen zwei Elementen, denen die Natur so grundsätzlich verschiedene Aufgaben zugeordnet hat, auch in systematischer Hinsicht eine tiefe Kluft liegen müßte. Aber dem ist erstaunlicherweise nicht so, erscheinen sie doch im Periodischen System als homologe Elemente, als Angehörige ein und derselben Gruppe. Der fundamentalen Rolle, die sie zu spielen haben, scheint es zu entsprechen, daß sie in der Mittelgruppe des natürlichen Elementensystems gleichsam als dessen Rückgrat ihren Platz innehaben.

Fragt man sich, wodurch denn eigentlich in rein chemischer Hinsicht der Unterschied der beiden Welten bedingt ist, so läßt sich folgendes feststellen:

Alle lebende Materie verdankt ihre Existenz der Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Bildung hochmolekularer Verbindungen, aus ihnen besteht im wesentlichen der pflanzliche und tierische Organismus, und mit ihrer Hilfe ernährt sich dieser. Der pflanzliche Organismus als das primäre Gebilde der belebten Welt ist der Schöpfer dieser Hochmolekularen. Vom höchst einfachen monomolekularen CO₂ führt der Weg rasch mit Hilfe des ebenso einfachen Wassers in der Assimilation über den Formaldehyd zu den Kohlenhydraten, zur Stärke und zur Cellulose. Hier sind die Sechserketten der Hexosen mit Sauerstoff-Brücken zu Riesenmolekeln verbunden. Auch zum Eiweiß, dem Grundbaustoff aller lebenden Zellen, gelangt die Natur, indem sie von höchst einfachen niedrigmolekularen Substanzen, wie Ammoniak, und niedrigsten Oxyaldehyden ausgeht und die zunächst gebildeten Aminosäuren durch die Polypeptid-Verknüpfung mit ihrem C—N—C-System zu hochmolekularen Gebilden umformt. In den Fetten und Ölen liegt der Kohlenstoff in 16- und 18facher Verkettung vor und

verknüpft sich mit Hilfe des Sauerstoffs mit den Kohlenstoff-Ketten der höheren Alkohole. Nicht zu vergessen wäre schließlich noch das Vermögen des Kohlenstoffs, sich in einfachen oder komplizierten Ringsystemen zu ordnen und so etwa das Cholesterin-Gebäude mit seinen zahlreichen lebenswichtigen Abkömmlingen oder die Verbindungen der Alkaloid-Klasse zu errichten. Charakteristisch für all diese verschiedenartigen Kohlenstoff-Verbindungen ist die leicht verlaufende Substitutionsreaktion, d. h. die Fähigkeit, einzelne Atome oder Atomgruppen in der Molekel gegen andere ohne Zerstörung des Gesamtbaus austauschen zu lassen.

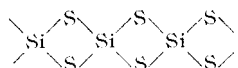
Gemeinsam ist diesen Molekeln ferner, daß sie gegen Wasser eine gewisse Stabilität zeigen und doch durch eben dieses Wasser mit Hilfe geeigneter Katalysatoren im Sinne der Hydrolyse aufgespalten, zerlegt und abgebaut werden zu kleinen Molekeln, die im wäßrigen Medium leicht transportabel sind, unschwer der Oxydation anheimfallen und als CO₂ schließlich ihr organisches Leben beschließen. So steht das CO₂ als das A und O am Anfang und Ende dieses Kreislaufs.

Ebenso steht nun am Anfang der Silicium-Chemie das analoge SiO₂. Aber es ist doch nur formelmäßig analog, denn das SiO₂ ist nicht monomolekular, nicht gasförmig, nicht leicht beweglich, sondern fest, starr und reaktionsträge. Es ist, wie wir heute dank röntgenographischer Untersuchungen wissen, aus einem endlosen System von Tetraedern erbaut, in deren Mitte das Silicium, umgeben von vier Sauerstoff-Atomen, steht. Dieses Prinzip der SiO₄-Tetraeder ist in den Silicaten weitergeführt zu Ketten, Ringen und Netzen, die stets die Si—O—Si-Bindung haben. Nirgends finden wir in der Natur den hochmolekularen biochemischen Verbindungen analoge Verknüpfungen wie —Si—Si—Si— oder —Si—Si—O—Si—Si—, oder —Si—N—Si—, oder Ringe aus Si-Atomen allein. Da nun das Silicium in seinen natürlichen Verbindungen stets mit Sauerstoff umgeben und daran gesättigt ist, kann ein oxydativer Abbau, eine Verbrennung, niemals stattfinden. Hierin liegt der prinzipielle Unterschied zwischen Kohlenstoff und Silicium, zwischen belebter und unbelebter Materie begründet. Die Unterlegenheit des Siliciums besteht darin, daß SiO₂ und Silicate dasselbe Bauprinzip haben, daß kein Austausch, keine Wandlung von einem zum andern führt, wie dies bei CO₂ und den organischen Verbindungen der Fall ist. Das nicht wandelbare, gesättigte Silicium ist „tot“.

Die Koordinationszahl 4 ist das beherrschende Prinzip aller Verbindungen des vierwertigen Siliciums. Ihre Erfüllung entscheidet über Bau und Charakter der Silicium-Verbindungen. So ist z. B. das Siliciumdisulfid SiS₂, damit der Forderung

*) Nach einem Vortrag auf der Mitteldeutschen Vortragsveranstaltung des VDCh in Leipzig am 26. Juni 1943. In erweiterter Form erschienen in den „Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft“ **18**, H. 5, S. 61 [1942] (Verlag M. Niemeyer, Halle).

nach der Koordinationszahl 4 Genüge getan wird, nach den Untersuchungen E. Zintl¹⁾ zu einer eindimensionalen Kettenmolekel der Formel



verformt und steht somit den organischen Faserstoffen, wie der Cellulose, in struktureller Beziehung nahe.

Dreizählige Verbindungen wie SiOCl_2 sind in monomerer Form nicht bekannt, sondern polymerisieren sich, um vierzählig zu werden.

Was die Hydrolyse der Silicate angeht, so vermag das Wasser zwar auch hier abzubauen und zu zersetzen, aber doch in sehr viel schwererer, nicht fermentativ gesteuerter Arbeit und dann, wie später noch gezeigt wird, in sehr viel radikalerer Art.

Zielen wir das Fazit aus dieser kurzen Gegenüberstellung, so können wir nur Gegensätze feststellen, und nichts anderes haben wir erwarten können bei den Trägern zweier so verschiedener Welten, der belebten und der unbelebten Natur. — Nun sind aber doch Kohlenstoff und Silicium „Homologe Elemente“, und es entsteht die Frage, ob denn nicht doch auch bei ihnen in gewisser Hinsicht engere Beziehungen bestehen. Um diese Frage zu klären, muß man über die bio- und geochemischen Gesichtspunkte hinausgehend eine Betrachtung vom allgemeinen chemischen Standpunkt anstellen, also nicht nur die natürlichen Verbindungen in die Betrachtungen einbeziehen. Hierbei ergibt sich in der Tat ein differenzierteres Bild.

1. Silane und Methane.

Wir beginnen mit den Hydriden der beiden Elemente, den Kohlenwasserstoffen und den Siliciumwasserstoffen oder Silanen. Während beim Methan homologe Kohlenwasserstoffe bis zum $\text{C}_{70}\text{H}_{142}$ bekannt sind, erschöpft sich die Zahl der Silane schon beim Si_6H_{14} . In dieser Klasse tritt also die überragende Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Bildung langer Ketten deutlich in Erscheinung. Was die Anfangsglieder betrifft, so ist wohl beim Kohlenstoff, nicht aber beim Silicium die Totalsynthese aus den Elementen bei höherer Temperatur möglich, da CH_4 eine Bildungswärme von +18 kcal, SiH_4 eine solche von — 6,7 kcal hat. Die übliche Darstellungsmethode, nämlich die Zerlegung von Metallcarbiden bzw. -siliciden, erscheint zunächst als analoger Vorgang. So entsteht aus Al_4C_3 das CH_4 , aus Mg_2Si das SiH_4 . Aber die genaue Betrachtung des letzteren Vorgangs läßt einen grundsätzlichen Unterschied erkennen, denn das SiH_4 entsteht aus dem Magnesiumsilicid nicht direkt, sondern mit Hilfe einer Disproportionierung, d. h. einer Reaktion, bei der neben der Wasserstoff-Verbindung auch noch eine Sauerstoff-Verbindung des Siliciums entsteht²⁾. Aus Mg_2Si entsteht über eine faßbare Zwischenverbindung das radikalartige SiH_2 , und dieses wird durch Wasser im Sinne der Gleichung $(\text{SiH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2\text{O}$ disproportioniert. Auch die höheren Silane entstehen bei dieser Reaktion, und es ist anzunehmen, daß auch sie im $(\text{SiH}_2)_x$ ihren Ausgangspunkt haben, z. B. nach $(\text{SiH}_2)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{O}$ entstehen. Das für diese Theorie bedeutungsvolle Silen SiH_2 ist im monomeren Zustand nicht existenzfähig, läßt sich aber als polymeres $(\text{SiH}_2)_x$ darstellen, u. zw. entweder durch Zersetzung der Silane in der stillen elektrischen Entladung oder aber durch Zersetzung des CaSi mit absolut-alkoholischer Salzsäure. Das feste hellbraune Polysilen ist an der Luft selbstentzündlich und liefert bei der Ver-crackung neben Silicium die ganze Reihe der gesättigten Silane³⁾. Im Sinne der obigen Theorie ergibt CaSi auf dem Umweg über $(\text{SiH}_2)_x$ mit verd. Säuren die gesättigten Silane neben Prosiloxan und Wasserstoff nach dem Schema $\text{CaSi} \rightarrow (\text{SiH}_2)_x \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_2\text{O} + \text{H}_2$. Es möge an dieser Stelle erwähnt sein, daß auch die analogen Germaniumhydride in ganz ähnlicher Reaktion über Calciumgermanid und $(\text{GeH}_2)_x$ erhältlich sind⁴⁾.

Gemeinsam ist also den Hydriden des Kohlenstoffs und Siliciums, daß sie pyrogen im Abbau aus höheren Hydriden im Sinne einer Ver-crackungsreaktion dargestellt werden können, ein Vorgang, der technisch bei der Benzin-Synthese eine Rolle spielt. Auch die natürliche Bildung der Erdöl-Kohlenwasser-

stoffe aus den Fetten des Spropels ist nach Art einer Ver-crackung aus $(\text{CH}_2)_x$ -Gliedern zu deuten.

Eines der wichtigsten Hydride des Kohlenstoffs ist in der Neuzeit das Acetylen geworden. Mit seiner Hilfe gelingt die Synthese anderer Kohlenwasserstoffe wie etwa des Vinylacetylen nach $2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$, das weiterhin dann zum Butadien und damit zum synthetischen Kautschuk führt. Sehr bekannt sind auch die alten Berthelotschen Versuche, das Acetylen in pyrogener Umsetzung zu ringförmigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphthalin, Styrol u. a., umzuformen. All diese Reaktionen sind beim Silicium deswegen unbekannt, weil es kein Siliciumacetylen gibt. Das dem CaC_2 analoge CaSi_2 gibt bei der Zersetzung mit Wasser nicht Si_2H_2 , sondern nach Kaulsky⁵⁾ das Siloxen $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$, also dank der hohen Sauerstoff-Affinität des Siliciums eine Verbindung, in der ursprünglich freie Valenzen durch Sauerstoff abgesättigt sind.

Auch ein Siliciumbenzol ist unbekannt, wie denn überhaupt Ringschlüsse bei Siliciumwasserstoff-Verbindungen bisher nicht beobachtet worden sind. Die Möglichkeit der Synthese eines „aromatischen“ Silicium-Derivates ist versucht worden, aber nicht geglückt. Sie wäre z. B. gegeben bei der Umsetzung von Phenyl-siliciumtrichlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ mit Natrium. Ein Radikal SiX könnte hier entstehen und sich ähnlich wie CH zum hexameren Ringgebilde schließen.

Man kommt nun in der Tat zu Produkten von der Formel SiC_6H_5 . Kipping⁷⁾, der 1929 diese Reaktion durchführte, fand hierbei kryoskopisch bestimmte Molekulargewichte zwischen 900 und 5000. Es handelt sich also um ein Gemisch von verschieden hoch polymerisierten Individuen der Formel $(\text{SiC}_6\text{H}_5)_x$. Einfacher liegen die Verhältnisse beim homologen Germanium. Hier fanden wir⁸⁾, daß bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ mit Kalium in xylolischer Lösung ein GeC_6H_5 entsteht, das nach Molekulargewichtsbestimmungen hexamer ist. Es konnte aber gezeigt werden, daß je Molekel 8 Atome Brom angelagert werden, woraus sich ergibt, daß der Stoff kettenförmig und nicht ringförmig gebaut ist. Bei der großen Analogie zwischen Germanium und Silicium kann man ohne weiteres ableiten, daß auch die analoge Silicium-Verbindung nicht ringförmig gebaut sein wird.

2. Halogen-Verbindungen.

Betrachtet man die einfachsten Chloride CCl_4 und SiCl_4 nebeneinander, so zeigen sie als homöopolare niedrigsiedende Flüssigkeiten große Ähnlichkeit. Aber die beim Siliciumtetrachlorid sofort einsetzende Hydrolyse (mit einer Hydrolysenwärme von +70 kcal) offenbart die überragende Sauerstoff-Affinität und den auf ihr beruhenden Unterschied aller Halogen-Verbindungen.

Während bei den Hydriden der Kohlenstoff das Silicium in der Fähigkeit zur Bildung langgliedriger Ketten bei weitem übertrifft, liegen die Verhältnisse bei den Chlor-Verbindungen interessanterweise anders. Hier kehrt sich einmalig das Verkettungsvermögen um. Nach unseren neueren Untersuchungen ist das Silicium zur Bildung eines zehngliedrigen Homologen des Tetrachlorids von der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ befähigt⁹⁾. Der Kohlenstoff dagegen vermag derartig langkettige Gebilde bei der Belastung mit Chlor nicht zu bilden. Während Siliciumtetrachlorid und die auch schon lange bekannten homologen Chloride Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 beim Überleiten von Chlor über Eisen(II)-silicid bei einer Temperatur von 200° entstehen, gelingt die Darstellung des höchsten homologen Gliedes $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ durch thermische Behandlung des Tetrachlorid-Dampfes in Argon-Atmosphäre bei hohen Temperaturen in einer von uns als „Abschreckrohr“ bezeichneten Apparatur.

Dieses besteht aus einem elektrisch geheizten Siliciumstab, der von einem wassergekühlten, doppelwandigen Kupfer- oder Quarzglasrohr umgeben ist. Das Gemisch der bei der Umsetzung entstehenden Chloride wird durch Destillation im Hochvakuum getrennt; bei 215° geht das $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ als farbloses, außerordentlich zähes Öl über.

Abgesehen von Analysen konnte die Formel durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden. Das Chlorid ist in Benzol unlöslich und liefert nach der kryoskopischen Methode Werte, die in der Nähe des theoretischen Wertes 1060 liegen.

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

¹⁾ E. Zintl u. K. Loosen, Z. physik. Chem., Abt. A **174**, 301 [1935].

²⁾ A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 142 [1921].

³⁾ R. Schwarz u. E. Konrad, ebenda **55**, 3242 [1922]; R. Schwarz u. Th. Hoefer, Z. anorg. allg. Chem. **143**, 321 [1925]; R. Schwarz u. P. Royen, ebenda **215**, 288 [1933].

⁴⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, ebenda **221**, 277 [1935].

⁵⁾ R. Schwarz u. P. Royen, ebenda **215**, 288 [1933].

⁶⁾ Ebenda **139**, 135 [1934].

⁷⁾ Kipping, Murray u. Malby, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1180.

⁸⁾ R. Schwarz u. M. Schmeißer, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 579 [1936].

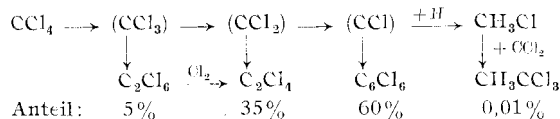
⁹⁾ R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 247 [1938].

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 $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ 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 energischer Verpuffung. Mit Alkalilauge zersetzt sich das Hydrolysenprodukt unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Alkalisilicat.

Führt man die thermische Behandlung des Siliciumtetrachlorids statt in Argon-Atmosphäre in Wasserstoff-Strom durch, so entsteht $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$, das sich ganz ähnlich wie der Grundkörper verhält und Hydrolysenprodukte der Formeln $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{23}\text{H}_2$, $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{21}\text{H}$ und $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22}$ liefert¹⁰⁾.

Wir haben nun ganz analog den Dampf des Tetrachlorkohlenstoffs durch unser Abschreckrohr geschickt, um die Bildung höherer Kohlenstoffchloride unter gleichen pyrogenen Bedingungen zu verfolgen¹¹⁾. Als Transportgas wurde Wasserstoff gewählt, der das freiverdende Chlor zu Salzsäure binden sollte. Als Reaktionsprodukte wurden erhalten: Hexachloräthan, Tetrachloräthylen, Trichloräthan und Hexachlorbenzol. Die Ausbeute betrug 86% des eingesetzten Tetrachlorkohlenstoffs. Die neugebildeten Stoffe standen in folgendem prozentualen Verhältnis: C_6Cl_6 60%, C_2Cl_4 35%, C_2Cl_6 5%, CH_3CCl_3 0,01%.

Für den Reaktionsverlauf ist anzunehmen, daß die CCl_4 -Molekel stufenweise unter Bildung der Radikale CCl_3 , CCl_2 , CCl abgebaut wird, die ihrerseits polymerisieren:

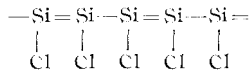


Besonders wesentlich ist hierbei, daß das zuletzt entstehende Radikal CCl zum Hexachlorbenzol zusammentritt und auf diese Weise die Bildung langgliedriger offener Ketten unterbindet. Die im vorliegenden Fall überragende Fähigkeit des Siliciums zur Kettenbildung erklärt sich also dadurch, daß der Kohlenstoff bei einer gleichgerichteten Reaktion Ringbildung zum aromatischen System vorzieht.

3. Ungesättigte Verbindungen und Radikale.

Während dreiwertiger Kohlenstoff bekanntlich realisierbar ist, z. B. im Triphenylmethyl, kennen wir radikalartige Verbindungen des Siliciums bisher nicht. Die dem Hexaphenyläthan analoge Verbindung dissoziiert in Lösung nicht. Auch sind einfache Molekeln mit doppelter oder dreifacher Bindung, die dem Äthylen oder Acetylen analog wären, unbekannt.⁷ Das oben erwähnte Silen $(\text{SiH}_2)_x$ ist hochpolymer und valenzmäßig gesättigt.

Hiergegen liegt in dem Siliciummonochlorid¹²⁾ eine ungesättigte Verbindung vor, bestehend aus hochmolekularen Ketten, für die eine alternierende Doppelbindung anzunehmen ist:



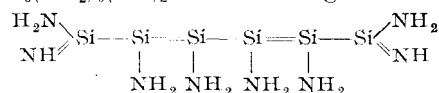
Dieses Monochlorid entsteht bei der thermischen Zersetzung der oben besprochenen hohen Siliciunchloride.

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 vercrackt¹³⁾. 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 $2\text{SiCl} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2$.

Bei dem Crackprozeß entstehen neben dem festen Rückstand noch Chlorwasserstoff, Trichlormonosilan, Tetrachlorid, Hexachlorid, Oktachlorid und Dekachlorid.

Das Monochlorid macht beim Erwärmen auf 180—200° eine reversible Farbänderung nach Orangerot durch, eine Er-

scheinung, die offenbar mit dem ungesättigten Charakter zusammenhängt. 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 das Chlorid sowohl ammoniolysiert als auch durch Aufspaltung der Kette unter Wasserstoff-Entwicklung in kleinere Bruchstücke zerlegt. Es entstehen hierbei vornehmlich Reaktionsprodukte mit 6 und 8 Si-Atomen. An die Stelle des Chlors treten Amin-Reste. Dort, wo eine Kettenspaltung erfolgt ist, findet sich eine NH-Gruppe. Das Formelbild des Reaktionsproduktes $\text{Si}_6(\text{NH}_2)_6(\text{NH})_8$ sieht also folgendermaßen aus:



Die Ergebnisse der Anionanalyse stehen in Übereinstimmung mit denen der Hydrolyse. Diese führt in mildester Form mit feuchtem Äther ohne Wasserstoff-Entwicklung zu einem roten Hydrolysenprodukt, vermutlich einem Ätherat des SiOH. In zweiter Stufe entsteht unter Wasserstoff-Entwicklung ein hellgelbes Produkt 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. Mit trockenem Sauerstoff reagiert das Monochlorid in der Kälte nicht, bei 98° verbrennt es lebhaft zu SiO_2 . Durch Stickstoffdioxid wird es schon bei Raumtemperatur unter glänzender Feuererscheinung verbrannt.

4. Oxydhydride.

Die überwiegende Mehrzahl der natürlich vorkommenden, biochemisch wichtigen Kohlenstoff-Verbindungen enthält Wasserstoff und Sauerstoff zugleich, sei es in Form von Hydroxyl-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Aldehyd-Gruppen, sei es in Ketonen, Äthern usw. Auch in der Silicium-Chemie kennt man Verbindungen, die zugleich Wasserstoff und Sauerstoff, sowohl als Hydroxyl-Gruppe, als auch in getrennter Form enthalten. Die einfachste Verbindung dieser Klasse ist der Formaldehyd, dessen Analogon beim Silicium Proxiloxan genannt wird. Dieser Stoff entsteht nach A. Stock¹⁴⁾ durch Hydrolyse des Dichlormonosilans SiH_2Cl_2 , er ist im Entstehungszustand gasförmig und polymerisiert sich bald zu einer Flüssigkeit, die schließlich in einen festen Körper übergeht. Wird die Hydrolyse in benzolischer Lösung durchgeführt, so entsteht das hexameré $(\text{SiH}_2\text{O})_6$. Hier liegt also eine hübsche Parallele zum Verhalten des Formaldehyds vor, der sich ja bekanntlich in der Natur und auch im Laboratoriumsversuch in ganz ähnlicher Weise polymerisieren läßt. Freilich ist das polymere Proxiloxan in seiner Konstitution nicht genauer aufklärbar, und wir können daher nicht sagen, ob es etwa als ein „Silicium-Zucker“ einen der Glucose analogen Bau besitzt.

Von anderen Analoga wären hier weiter die leichtflüchtigen, nicht selbstentzündlichen und brennbaren Äther $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu nennen, während die lang bekannten Hydrolysenprodukte des Silicochloroforms SiHCl_3 , das Silicoameisensäureanhydrid $(\text{SiHO})_2\text{O}$ und die durch Hydrolyse von Si_2Cl_6 entstehende Silicooxalsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ als polymerisierte Verbindungen mehr rein formal mit den entsprechenden Säuren des Kohlenstoffs übereinstimmen. Diese sog. Säuren sind auch nicht imstande, Salze zu bilden, denn mit Alkalilauge zersetzen sie sich sogleich unter stürmischer Wasserstoff-Entwicklung. Bei dieser Hydrolyse wird stets der am Silicium stehende Wasserstoff mit einem Wasserstoff-Atom des Wassers als molekularer Wasserstoff abgespalten und durch eine OH-Gruppe ersetzt. Gleichzeitig gehen bei dieser Reaktion die Silicium-Ketten auf, indem die hier betätigten Silicium-Valenzen unter Wasserstoff-Entwicklung mit OH-Gruppen abgesättigt werden.

In einem Oxydhydrid, das aus dem oben erwähnten Siliciummonojodid SiJ entsteht und in den aus ihm entstehenden Derivaten finden wir erstmalig eine interessante Beziehung zu den kettenförmigen Kohlenstoff-Verbindungen ungesättigten Charakters mit konjugierten Doppelbindungen. Diese sind, sobald sich wenigstens vier derartige Bindungen in konjugierter Lage befinden, farbig. Ihre Farbiintensität steigt (wie in den Carotinoiden) mit steigender Zahl solcher Bindungen.

¹⁰⁾ R. Schwarz u. R. Thiel, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 247 [1938].

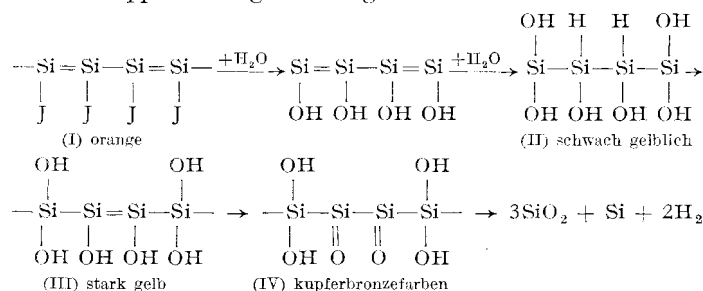
¹¹⁾ R. Schwarz u. D. Pflugmacher, J. prakt. Chem. **158**, 2 [1941].

¹²⁾ R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 1 [1939].

¹³⁾ Die niederen Glieder dieser Reihe, wie Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 usw., sind stabil und unterliegen einer solchen Zersetzung nicht, im Gegensatz hierzu wird bei den Jod-Verbindungen bereits das Hexajodid Si_2J_6 bei der Destillation im Sinne der Gleichung $3\text{SiJ}_2 = 4\text{SiJ}_4 + \text{SiJ}$ zerlegt, wobei also das dem Monochlorid analoge Monojodid entsteht. (R. Schwarz u. A. Pfugmaacher, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 1062 [1942].)

¹⁴ A. Stock u. C. Somieski, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1851 [1919].

Wenn man das SiJ hydrolysiert¹⁵⁾, so entsteht zunächst ein nur schwach gefärbter beigefarbener Körper der Summenformel $(\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_3)_x$ (in dualistischer Schreibweise $\text{Si}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Es entsteht also aus dem SiJ, einer orange gefärbten Substanz mit Doppelbindungen (I), in erster Stufe intermediär ein SiOH, das dank seinem ungesättigten Charakter noch weiter Wasser anlagert, dabei abgesättigt wird und in das nur schwach gefärbte $\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_3$ übergeht, dessen Struktur dem Formelbild (II) entspricht. Diese „unterkieselige Säure“ spaltet beim Erhitzen selbst auf 300° kein Wasser ab, ist mithin nicht als Hydrat zu formulieren. Vielmehr tritt bei 300° Wasserstoff aus, u. zw. ein Viertel der Gesamtmenge. Hierbei werden die direkt an Silicium gebundenen H-Atome abgespalten, und es entsteht ein intensiv gelbgefärbtes Produkt (III), bei dem wieder Doppelbindungen vorliegen.



Diese Substanz verändert bei weiterer Temperatursteigerung unter erneutem Wasserstoff-Austritt ihre Farbe nach kupfer-farben. Man muß dies so deuten, daß nun an den Si-Atomen mit einer OH-Gruppe eine Oxydation zu SiO-Gruppen eintritt und somit ein Körper (IV) entsteht. Dieser entspricht seiner Oxydationsstufe nach nicht mehr einem Si_2O , sondern einem SiO und müßte daher, als in mittlerer Wertigkeitsstufe befindlich, besonders kräftig gefärbt sein. Dem entspricht seine an Kupferbronze erinnernde Farbe. Er sollte auch besonders instabil sein und zur Disproportionierung neigen. In der Tat tritt bei weiterem Erhitzen auf 500° ein Zerfall ein, wobei die Farbe tabakbraun wird. Hierbei entsteht eine Mischung von Si + SiO_2 , die im Gegensatz zur gelben Stufe (III) (die an der Luft verbrennt, mit konz. Salpetersäure explodiert, mit Ammoniak stürmisch Wasserstoff entwickelt) an der Luft ganz indifferent ist, keine Gewichtszunahme zeigt und mit Natronlauge nur schwer, leicht dagegen mit Flußsäure umzusetzen ist. Die letzte Reaktion entspricht der Gleichung $(\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_3)_2 = \text{Si} + 3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$. Der Umstand, daß das Gesetz der chromophoren Gruppen der organischen Farbtheorie seine Gültigkeit auch für die Silicium-Chemie erweist, macht diese neue Klasse hochmolekularer Silicium-Verbindungen besonders interessant.

5. Stickstoff-Verbindungen.

Nicht viel anders als bei den Sauerstoff-Verbindungen liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen mit Stickstoff. Formelmäßige Übereinstimmung ist auch hier in vielen Fällen festzustellen. Charakteristisch ist aber, daß in den meisten Fällen die Silicium-Verbindungen hochpolymer und nicht flüchtig sind, so z. B. schon die „Blausäure“ und das „Dicyan“ HSiN und Si_2N_2 ¹⁶⁾. Eine echte Analogie findet sich beim „Trimethylamin“ im $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$, einer leicht verdampfenden, nicht polymerisierten Flüssigkeit. Sie entsteht nach Stock¹⁷⁾ aus $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3$.

Besonders bemerkenswert ist, daß Säureamide nur beim Kohlenstoff bekannt sind, weil beim Silicium gleichzeitige Existenz von Sauerstoff und Stickstoff am Silicium nicht realisierbar ist. Die Amido-Verbindungen sind viel zu empfindlich gegen Wasser, als daß ein nur teilweiser Ersatz dieser Gruppen gegen O oder OH möglich wäre. So existiert z. B. auch kein Siliciumharnstoff $\text{SiO}(\text{NH}_2)_2$, eine Verbindung, die schon deswegen nicht faßbar ist, weil es das zugrunde liegende Säurechlorid SiOCl_2 nicht gibt.

Die in der organischen Chemie so wichtige Polypeptid-Verknüpfung C—N—C ist beim Silicium bisher nicht bekannt geworden. Es ist aber wohl möglich, daß sie realisiert werden kann, wenn die oben beschriebenen hohen Siliciumchloride der Ammonolyse unterworfen werden. Die Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen.

6. Biosynthesen und Silicat-Synthesen.

Nach der Besprechung einiger Verbindungsklassen möge nun noch ein kurzer Vergleich der natürlich sich vollziehenden Synthesen der Verbindungen beider Elemente angestellt werden. Es sind also Biosynthesen und Silicat-Synthesen einander gegenüberzustellen. Da zeigt es sich, daß überhaupt kein Vergleich möglich ist, denn die Biosynthese vollzieht sich unter mildesten Bedingungen durch Kondensations- und Substitutionsreaktionen, wobei bemerkenswerterweise die erste Stufe, die Kohlenhydrat-Bildung, eine stark endotherme Reaktion ist, die also zu labilen, leicht umformbaren, reaktions-freudigen Gebilden führt.

In schroffem Gegensatz hierzu vollziehen sich die Silicat-Synthesen im Schmelzfluß oder doch unter hydrothermalen Bedingungen und führen zu Verbindungen mit Ionengitterbau, die als Derivate der Kieselsäuren einen betont exothermen Charakter haben. Die Bildungsreaktionen haben auch nichts mit Substitution zu tun. Vor allem am Beispiel der Kaolin-Bildung, einer wichtigen, wohl auch rezenten Silicat-Synthese, ist in den letzten Jahren eingehend und überzeugend nachgewiesen worden, daß der Entstehung des Kaolins aus den Feldspäten zunächst deren völliger hydrolytischer Abbau vorausgeht, worauf dann unter ganz bestimmten, in vitro festgelegten hydrothermalen Bedingungen eine Synthese aus den Spaltstücken zustande kommt¹⁸⁾.

7. Die Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen.

Das Bild wäre nicht vollständig, wollte man nicht noch jener silicium-organischen Verbindungen gedenken, in denen beide Elemente friedlich vereint am Aufbau beteiligt sind. Der Ersatz des Wasserstoffs in den Silanen durch Alkyl- oder Aryl-Reste führt zu sehr beständigen, reaktionsträgen gemischten Siliciumkohlenwasserstoffen, die auch dann, wenn eine Si—Si-Bindung vorhanden ist, wie etwa im Hexaphenyldisilan, noch eine ganz ungewöhnliche Indifferenz aufweisen¹⁹⁾. Alkyl-siliciumhydroxyde oder Silicole sind durchaus den tertiären Alkoholen vergleichbar. Es sind monomolekulare Flüssigkeiten, die mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung einer Art von Alkoholaten reagieren. Die aus ihnen durch Wasser ntziehung entstehenden Äther vom Typus $\text{R}_3\text{Si-O-Si-R}_3$ sind in Wasser unlösliche, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten. Setzt man das Silicium in einer cyclischen Verbindung an die Stelle eines Kohlenstoffs, so entstehen organische Verbindungen, die sich von den isocyclischen in ihrem Charakter nicht wesentlich unterscheiden. Hier vertritt also das Silicium den Kohlenstoff wie ein homologes Element. In den Verbindungen mit höherem Sauerstoff-Gehalt, so insbes. in den Alkylkieselsäuren R-Si-O-OH , tritt freilich wieder die bei den Silicium-Verbindungen so charakteristische Neigung zur Polymerisation in starkem Maße hervor. Diese Verbindungen haben mit den Carbonsäuren wenig gemein, sie sind amorph und unlöslich.

Man kann abschließend sagen, daß es kein anderes Homologepaar von Elementen im Periodischen System gibt, bei dem sich jedes Glied einer so ausgesprochenen Individualität erfreut und von dem jedes eben darum befähigt ist, als Repräsentant einer eigenen und eigenartigen Welt zu fungieren. Da, wo das Silicium über seine natürliche Bestimmung hinaus sich anschickt, es dem Kohlenstoff gleichzutun, entsteht eine so künstliche Materie, daß sie den normalen äußeren Bedingungen der Erde (der feuchten sauerstoff-haltigen Atmosphäre) nicht standzuhalten vermag. Für sie gilt wie für den Homunkulus: „Was künstlich ist, verlangt geschlossenen Raum“. Vergleichen wir aber die natürliche Chemie des Siliciums, die Silicat-Chemie, mit der Chemie des Kohlenstoffs, so können wir nichts Gemeinsames feststellen. Diese beiden Welten sind inkommensurabel.

Ohne Kenntnis der chemischen Bedingtheiten hat Goethe²⁰⁾ bereits intuitiv das Wesentliche erkannt, als er sagte: „In der mineralogischen Welt ist das Einfachste das Herrlichste, und in der organischen ist es das Komplizierteste. Man sieht also, daß beide Welten ganz verschiedene Tendenzen haben und daß von der einen zur anderen keineswegs ein stufenartiges Fortschreiten stattfindet.“

Eingeg. 17. Juli 1943. [A. 29.]

¹⁵⁾ R. Schwarz u. A. Pflugmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1062 [1942].

¹⁶⁾ R. Schwarz u. K. Sezauer, ebenda **59**, 335 [1926].

¹⁷⁾ A. Stock u. C. Somieski, ebenda **52**, 1851 [1919].

¹⁸⁾ R. Schwarz u. G. Trageser, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 190 [1933].

¹⁹⁾ G. Martin, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3289 [1913].

²⁰⁾ Gespräche mit Eckermann.