

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

76. JAHRGANG

NR. 21 · SEITE 869–900

7. NOVEMBER 1964

Zur Entwicklung der Silicium-Chemie

Robert Schwarz zum Gedächtnis [*]

Sein Name hatte bereits einen legendenhaften Klang, ehe *Robert Schwarz* am 13. Juni 1963 für immer von uns ging. In der Zurückgezogenheit der letzten Lebensjahre stand der Stern seines Rufes und Ruhmes noch lange über dem Abendrot, wiewohl jüngere, strahlendere Sonnen aufgegangen waren, nach denen die sich stets verjüngende Wissenschaft auf der Fahrt zu neuen Abenteuern und Entdeckungen ihre Bestecke zu richten begann. Einst leuchtete das Dreigestirn *Ruff-Stock-Schwarz* unverkennbar am Himmel, ehe es nach und nach hinter dem Horizont erlosch: *Otto Ruff* 1939, *Alfred Stock* 1946, *Robert Schwarz* 1963. Sie hatten eine Wiedergeburt der präparativen anorganischen Chemie [**] eingeleitet und über Jahrzehnte ihre Geschickte bestimmt – eine Wissenschaft, die man mit *Berzelius*, mit *Moissan*, spätestens mit *Alfred Werner* abgeschlossen glaubte, eine Wissenschaft, die heute so blühend und lebendig dasteht, als hätte man sie nie totgesagt.

Ungemein breit ist das wissenschaftliche Werk von *Robert Schwarz* angelegt. Dennoch gehörte seine Liebe vor allem einem Element, ist sein wissenschaftlicher Ruhm verknüpft mit diesem einen Element: dem Silicium, das so zahlreich ist, daß jedes vierte Atom unserer Erdrinde ein Siliciumatom darstellt, und von dem wir noch so wenig wissen. Nimmt diese Beziehung wunder, wenn man erfährt, daß der Vater, *Alfred Bruno Schwarz*, die alte Haldenwangersche Porzellanfabrik in Alt-Picheldorf bei Spandau kaufte und der Junge dort aufwuchs, zwischen den ernsten Kiefernwäldern der brandenburgischen Mark, den schilfumrandeten Seen, den glühenden Öfen und den Scherbenhaufen des Werkes? Er sah, wie böhmischer Kaolin, norwegischer Feldspat und Dörentruper Quarzsand herangefahren, gemahlen, geknetet, geformt, gebrannt, glasiert und wieder gebrannt wurden, er beobachtete, wie die Materie, die spröde, die unansehnliche, – Stein, Staub, Sand, ohne Wert für den achtlos Vorübergehenden –, wie sich diese

Materie der Siliciumverbindungen wandelte, formte, den schönen, klingenden Scherben des Porzellans gab. Der Vater *Schwarz*, vorwiegend Kaufmann und Fabrikant, wollte, daß sein Sohn in das Werk eintrat, um darin die technische Leitung zu übernehmen. Er schickte ihn



Foto: Tita Binz, Mannheim

nach dem Abitur, das der ungemein begabte Junge bereits im Alter von 16 Jahren bestand, auf die keramische Fachschule in Bunzlau (1904/1905), auf daß er dort das Handwerk der Porzellanherstellung von Grund auf erlerne. Auch nach seiner Promotion hatte *Robert Schwarz* in die Versuchsanstalt der Staatlichen Porzellanmanufaktur in Berlin einzutreten, um beim väterlichen Leisten

[*] Nach Gedächtnisreden bei Akademischen Trauerfeiern an den Technischen Hochschulen Aachen und Graz.

[**] speziell der Chemie der kovalenten Bindungen; analoge Impulse in der Chemie der Metall- und Ionengitter-Verbindungen gingen von C. Tammann und W. Biltz aus.

zu bleiben. Aber der Wissenschaftler in *Robert Schwarz* konnte sich mit den empirischen Methoden des keramischen Handwerks nicht abfinden, wo Tradition, Fingerspitzengefühl und Erfahrung der Meister wertvoller waren als akademische chemische Ausbildung und Kenntnis. Ihm drängte es zur Hochschullaufbahn zurück. Sein Vater konnte sich schwer damit befreunden, vor allem, nachdem der einzige, ältere Bruder im Weltkrieg gefallen war. *Robert Schwarz*, schon in seiner Dozentenzeit mit wissenschaftlichen Problemstellungen befaßt, die auch im Interesse des Werkes lagen, übernahm dessen Führung nach dem Tode des Vaters und legte die kaufmännische und technische Leitung in die Hände verantwortungsbewußter Direktoren. Durch die Kriegs- und Nachkriegswirren zerstört, geplündert, denontiert, konnte die Haldenwangersche Porzellanfabrik nach dem Krieg unter der verdienstvollen Direktion von *Wilhelm Gurr* zu neuem Leben erweckt, zu neuer Blüte gebracht werden. Sie beschäftigt heute über 200 Personen und liefert einen maßgeblichen Teil der deutschen Laboratoriumsporzellane. Bis zu seinem Tode blieb *Robert Schwarz* der eigentliche Motor dieses Familienunternehmens. Ihm war die seltene Kombination zuteil geworden, Wissenschaftler und zugleich Unternehmer zu sein. In beidem hat er seinen Mann gestanden.

Feldspat, Kaolin, Quarz – oder wie man früher sagte: Kieselsäure – um diese drei Ausgangsprodukte des Porzellans kreiste ein Leben lang, teils mit Vorrang, teils zurückgestellt, sein Forschergeist. Im Haldenwanger-Werk wurde eine neue hochfeuerfeste Masse, Pythagoras-Masse getauft, entwickelt: Ersatz des Siliciumdioxyds [*] durch Aluminiumoxyd in den Ausgangsstoffen des Porzellans führte zu einem Produkt, das erst oberhalb 1750 °C erweichte, bis dahin gasdicht blieb und dabei nur eine geringe Wärmeausdehnung besaß. Sie wird heute noch viel in Laboratorien verwendet, wo man Gasreaktionen bei hohen Temperaturen durchführt. Versuche, Titandioxyd, Zirkondioxyd oder Germaniumdioxyd an Stelle von Siliciumdioxyd in die Porzellanmassen einzubauen, zeigten dagegen die Einmaligkeit der Struktur des Porzellans im Hinblick auf seine allgemein geschätzten Eigenschaften. Das Umwandlungsverhalten der Quarzqualitäten, das Nachwachsen der Silikasteine nach dem Brand wurden wissenschaftlich überprüft. Die Konstruktion eines Differentialdilatometers mit photographischer Anzeige gestattete, aus dem verschiedenen Ausdehnungsverhalten der keramischen silicatischen Produkte Rückschlüsse auf deren Umwandlungen beim Erhitzen zu ziehen und die Umwandlungstemperaturen zu messen, eine Methode, die erst nach dem zweiten Weltkrieg durch die empfindlichere Differentialthermoanalyse und Differentialthermogravimetrie in den Hintergrund gedrängt wurde. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen gaben weitere Rückschlüsse über die Umwandlungsbereiche von Gläsern und keramischen Massen. Die Bildung des nadeligkristallinen Mullits, eines Aluminiumsilicats, das in einer Glasmasse eingebettet die Festigkeit des Porzellans bedingt, konnte ge deutet werden. Die meisten dieser Erkenntnisse und Er-

[*] Beibehaltung der alten Schreibweise „Oxyd“ durch die Redaktion.

gebnisse wurden bereits 1922 in einem Buch über „Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe“ verankert. Es stand in seiner Zeit allein da und erlebte zwei Auflagen. Das wissenschaftliche Erbe dieser Arbeitsrichtung hat sein jüngster Schüler, der die Hochschullaufbahn wählte, *Hans-Walter Hennicke*, übernommen.

Die Gesteine – Feldspat, Quarz – und ihre Verwitterungsprodukte – wie Kaolin, Tonerde –, weckten früh das geologische Interesse von *Robert Schwarz*. Er hat dann auch als Wahlfach in seinem Doktorexamen, – das er 1910 an der Universität Freiburg im Breisgau, 22 Jahre alt, summa cum laude bestand –, für einen Chemiker etwas ungewöhnlich, Geologie ausgesucht. Sein Doktorvater war der Geochemiker *Wilhelm Meigen*, und das Dissertationsthema lautete „Über Bohnerztonerde und afrikanische Erden“. 20 Jahre später erkannte er, daß die gegenseitige Flockung von Aluminiumhydroxyd- und Kieselsäuresolen auch in verschiedenen Mengenverhältnissen zu einem Bodenkörper führte, der bei einem bestimmten pH-Wert das gleiche Atomverhältnis $\text{Si:Al} = 2:2$ wie im Kaolin besaß. *Walter Noll* konnte kurz darauf den Kaolin aus dieser Vorstufe des Prokaolins hydrothermal synthetisieren. *Robert Schwarz* schloß damals weiter, daß sich der Kaolin, ein Aluminiumsilicat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem Kalifeldspat Orthoklas, einem Kaliumaluminumsilicat $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ durch chemischen Abbau gebildet haben müsse. – Er achtete übrigens stets streng darauf, daß man den Bindungspunkt nicht mit dem Multiplikationszeichen verwechselte und „ Al_2O_3 mit 2SiO_2 mit 2 Wasser“ sagte, nicht etwa „ Al_2O_3 mal 2 SiO_2 mal 2 Wasser“. – In einer Druckbombe bei 300 °C über 250 Stunden sowie in Gegenwart sehr verdünnter Salzsäure konnte er dann tatsächlich den Feldspat aufschließen und in Kaolin überführen. In gleicher Weise reagierten die Calcium- bzw. Kaliumaluminumsilicate Anorthit und Leucit. Erhitzte man Anorthit oder Orthoklas dagegen auf mehr als 400 °C, so bildete sich nicht mehr Kaolin, sondern Pyrophyllit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Robert Schwarz* postulierte damals ein „geologisches Thermometer“, das aus dem Vorkommen von Kaolin oder Pyrophyllit Rückschlüsse auf die geologische Entstehungsgeschichte ermöglichen sollte.

Der dritten Ausgangskomponente des Porzellans, dem Siliciumdioxyd, widmete er sein Hauptaugenmerk. Dreißig bis vierzig Veröffentlichungen stehen hiermit in unmittelbarem Zusammenhang. Man hatte dieses Siliciumdioxyd früher als Kieselsäure bezeichnet, in Analogie zum Kohlendioxyd (= „Kohlensäure“). Daß die eigentlichen Kieselsäuren durch Auflösen des Quarzes in reinstem Wasser, durch Ansäuern von Salzen der Kieselsäuren, der Silicate, durch Hydrolyse ihrer Ester oder Halogenide, durch Umwandlung des Siliciumdisulfids entstehen, wies er im Laufe der Jahrzehnte unmißverständlich nach. Durch topochemische Reaktionen konnten Polykieselsäure (H_2SiO_3)_x und besonders Polydikieselsäure ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)_x in kristalliner Form isoliert und über ihr Debyeogramm charakterisiert werden. Er hatte dabei einen hartnäckigen Kampf zu bestreiten gegen andere Anschauungen, die in den höher kondensierten Kieselsäuren lediglich Siliciumdioxyd mit adsorbiertem, imbibiertem oder Hydrat-Wasser, keine Verbindungen mit

Si-OH-Gruppen sehen wollten. Heute kann es keine Monographie, kein Lehrbuch wagen, die Existenz der Kieselsäuren zu leugnen. In seinen letzten Forscherjahren studierte *Robert Schwarz* vor allem die Ester der Kieselsäuren, die handlicher waren als die spröden, sich augenblicklich verwandelnden Stammsubstanzen. Ihre Neigung zur Ringbildung, ihre Hydrolyse, ihre Überführung in Amide wurden untersucht.

1949 begann *Robert Schwarz*, vor allem zusammen mit seinem Schüler *Wilhelm Kuchen*, thermisch hochbeständige Isoliermaterialien für elektrotechnische Zwecke auf der Basis von Kieselsäureestern zu entwickeln. Sie sollten in bestimmten Anwendungsbereichen die relativ teuren und durch Patente weitgehend blockierten Silicone ersetzen. In Form von Harzen, Ölen oder plastischen Massen bewährten sie sich als flüssige Dielektrika, als Vergußmassen, als Grundlage für Klebstoffe und Isolierlacke. In ihnen waren hohe thermische Resistenz und hervorragende dielektrische Eigenschaften mit mechanischer Festigkeit und chemischer Beständigkeit kombiniert, – Eigenschaften, die selbst nach wochenlanger Dauerbeanspruchung unter extremen Bedingungen nicht verloren gingen. Als Draht- oder Tränklacke fanden sie vor allem aus Sicherheitsgründen dort technische Verwendung, wo mit vorübergehender erhöhter thermischer Beanspruchung gerechnet werden mußte, einer Beanspruchung, denen die gebräuchlichen, rein organischen Isolierstoffe nicht gewachsen waren. Über 60 in- und ausländische Patente wurden dafür erteilt. Heute läuft die Produktion dieser Stoffe langsam aus. Billiger sind die Silicone, beständiger die organischen Kunststoffe geworden. Zeit und Forschergeist stehen nicht still. Selbst die chemischen Riesenwerke häuteten sich und erneuern ihre Substanzpalette in gar nicht einmal so großen Perioden. Aber ein Jahrzehnt lang haben diese Polykieselsäureester-Kunststoffe getreu ihre Dienste nach ihrem Vermögen geleistet.

Neben der Geologie ist es eine andere Wissenschaft, der *Robert Schwarz* lebhaftes Interesse bekundete: der Medizin. Etwa ein Dutzend seiner Arbeiten verknüpfen vor allen Dingen die Kieselsäure mit physiologischen und physiologisch-chemischen Problemen. Siliqid, ein neutrales, stabiles, hochdisperse Kieselsäuresol, wird auf seine fiebersenkende Wirkung bei Typhus und auf seine Liquorreaktionen untersucht. Ihn interessiert die Calciumphosphatbildung des Knochens im embryonalen Zustand. An der Erforschung der Silicose, der Geißel der Bergarbeiter, durch feinste Quarzkörnchen in der Lunge hervorgerufen, ist er maßgebend beteiligt. Er findet, daß das wäßrige Medium von den praktisch unlöslichen Quarzkörnchen kleinste Mengen in Form von Kieselsäure ablöst, die die lebenswichtige Phosphorsäure aus ihren Zellfunktionen zu verdrängen vermag. Sein mit *Peter Wolfgang Schenk* 1941 erstmalig herausgegebenes Chemisches Praktikumbuch für Mediziner ist nunmehr bereits in der 12. Auflage nachgedruckt worden.

In den ersten 10 bis 15 Jahren nach seiner Promotion hat sich *Robert Schwarz* neben seinen Siliciumarbeiten an andere Gebiete mit wechselndem Erfolg herangetastet, erst dann ging sein Stern strahlend auf. In jene erste Zeit fallen Arbeiten über die Bestimmung des Eisengehaltes

in Eisenerzen, über die photochemische Zersetzung von Silbersalzen, über die Aktivierung von Kontaktplatin mit Röntgenstrahlen, über Komplexsalze des Kobalts, über die Tula-Legierung, über Chlorosäuren. Neben dem Buch über die feuerfesten Stoffe werden zwei weitere Bücher verfaßt: Über die Chemie der anorganischen Komplexverbindungen (1920) sowie ein Fortschrittsbericht über die Anorganische Chemie (1927). Das erste wurde ins Englische, Französische und Spanische übersetzt, vom zweiten brachte ein alter Schüler als Kriegsteilnehmer im Osten eine bis dahin unbekannte russische Übersetzung mit. *Ludwig Gattermann* hatte 1911 *Robert Schwarz* aus Berlin nach Freiburg im Breisgau zurückgeholt, hier habilitierte er sich im Februar 1914 mit einer Schrift über die Kieselsäuren, wird 1919 außerplanmäßiger, 1922 planmäßiger Extraordinarius für Anorganische Chemie. 1914 schließt er die Ehe mit *Margarete Bahre*. Sie bleibt 50 Jahre lang ungetrübt und glücklich, 3 Töchter gehen aus dieser Ehe hervor.

Der erste Weltkrieg unterbricht die kaum begonnene Dozentenlaufbahn. *Robert Schwarz* meldet sich als Freiwilliger, er wird schon nach kurzer Zeit wegen besonderer Tapferkeit auf den nordfranzösischen Schlachtfeldern zum Offizier befördert und mit dem Eisernen Kreuz 1. Klasse ausgezeichnet. Später finden wir ihn als Führer einer Kavallerieaufklärungseinheit in Russland. Bei einem Erkundungsritt in die feindlichen Linien im litauisch-polnischen Grenzgebiet wird er schwer zerschossen, die Bauchdecke ist zerfetzt, eine Kugel zerstößt seinen rechten Arm. Sein treues Pferd bringt ihn zu den deutschen Einheiten zurück. Aber es dauert fast ein Jahr, bis das Lazarett ihn wieder entläßt, untauglich für weiteren Frontdienst. Er kann auch nicht mehr Klavier spielen, was ihm bis dahin so viel Entspannung gab. Aber dem Sport bleibt er treu. In der Freiburger Zeit ist es der Schilauf, später, vor allem in Königsberg, das Segeln. Er erwirbt das Kapitänspatent für große Fahrt. Kreuzfahrten führen ihn über die ganze Ostsee, von Südfrankreich über Korsika nach Nordafrika. Noch im letzten Lebensjahr macht er eine Seereise nach Spitzbergen. Tapferkeit und Unerschrockenheit hat er sich zeitlebens bewahrt. In Frankfurt erzählte mir ein alter Laborant, – 20 Jahre später –, wie *Robert Schwarz*, durch das organische Praktikum gehend, seine Zigarette im Abflußbecken ausdrücken wollte. Dies enthielt aber nicht die gewohnten Säuren, Laugen oder wäßrigen Lösungen, sondern leichtbrennbare Flüssigkeiten. Im Augenblick umzüngelten ihn Flammen. Er schlug sie geistesgegenwärtig mit einem Handtuch aus und setzte sein Gespräch, ohne jedes Aufheben, fort. Auch an Zivilcourage hat es *Robert Schwarz* nie gemangelt, er scheute sich nicht, ein offenes Wort zu reden und seine Meinung zu vertreten; allem Streben nach Kompromissen war er abhold.

Den Höhepunkt seines Schaffens erreicht er in den Jahren 1925–1940. In atemberaubender Fülle erschienen die klassisch gewordenen Arbeiten, die nun in keinem Lehrbuch der anorganischen Chemie fehlen. Der Reaktionsmechanismus der Bildung der Silane wird anfangs mit *Erich Konrad*, dem später so erfolgreichen Pionier auf dem Kautschukgebiet, dann mit *Paul Royen* aufge-

klärt. Langkettige Siliciumchloride mit 10, ja sogar 25 aneinandergeknüpften Siliciumatomen, und hochvernetzte Siliciumhalogenide, in denen jedes Siliciumatom ein Halogenatom bindet und dabei gleichzeitig an drei andere Siliciumatome gebunden ist, werden aufgebaut. Die Chemie des Germaniums, eines lange vernachlässigten Schwesterelements des Siliciums, treibt er mit seinen Mitarbeitern in über 20 Veröffentlichungen voran. Der Untersuchung einer Vielzahl von peroxydischen Metall- und Nichtmetallverbindungen gilt sein Interesse: die Träger der Gelbfärbung beim Titannachweis, die der Blaufärbung beim Chromnachweis mit Wasserstoffperoxyd, werden aufgeklärt; Schwefelperoxyde in elektrischen Entladungen hergestellt. Eine lange Auseinandersetzung mit *Riesenfeld*, der diese blauen Verbindungen des Chroms zeitlebens als Derivate einer siebenwertigen Chromsäure auffaßte, gibt *Robert Schwarz* schließlich uneingeschränkt recht: selbst die bisweilen stark angezweifelte „Schmetterlingsstruktur“ seines Chrom(VI)-oxyddiperoxyds-Pyridin, CrO_5 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, ist durch mehrere Strukturuntersuchungen 1962 bestätigt worden. Mit *Martin Schmeißer*, später mit *Annelore Pflugmacher*, gelingt die Synthese der Bromoxyde BrO_2 , Br_2O und BrO_3 : Brom war das letzte Element, von den Edelgasen abgesehen, das sich bis dahin einer Bindung an Sauerstoffatome hartnäckig widersetzt hatte. *Robert Schwarz* gräbt Versuchsmethoden aus, die fast ein Jahrhundert zuvor die französische Schule eingeführt hatte, modernisiert sie, erweckt sie zu neuem Leben: die Synthese von Verbindungen in elektrischen stillen und auch Glimmentladungen, die Synthese im heißkalten Rohr, das er folgerichtiger Abschreckrohr nennt. Keiner seiner Schüler auf der Hochschullaufbahn, der in der Lehre bei *Robert Schwarz* nicht mit einer dieser modernen Methoden vertraut gemacht wurde.

Erwähnen wir noch seine Arbeiten über die Ammonolyse von Nichtmetallhalogeniden, über das Nitrosamid, das Nitrosoniumchlorid, die Ester der phosphorigen Säure. Mit der hochschulfreindlichen Politik des Nationalsozialismus sinkt die Zahl der Studenten, der Mitarbeiter erschreckend ab, erlischt schließlich fast völlig im Kriege. Das Königsberger Institut sinkt 1944 in Schutt und Asche. Ein Jahr lang leitet er die chemischen Heereslaboratorien auf dem Naßfeld bei Bad Gastein, schlägt sich dann als Privatgelehrter in dem westfälischen Städtchen Lübbecke durch. Es dauert mehr als 10 Jahre, bis er dann wieder festen Fuß gefaßt hat. Doch eine bösartige Krankheit raubt ihm endgültig die Möglichkeit der wissenschaftlichen Ernte. Wir können uns nur annähernd ausdenken, welchen weiteren Höhepunkten *Robert Schwarz* die anorganische Chemie entgegengeführt hätte, wären ihm die Möglichkeiten der fruchtbaren Frankfurter Zeit, wohin er als persönlicher Ordinarius 1928 berufen wurde, geblieben. Die Zeit in Königsberg, – er war dort Ordinarius und Direktor des gesamten Chemischen Instituts von 1934–1944, abgesehen von einem halbjährigen Intermezzo an der T.H. Karlsruhe, wohin er die ehrenvolle Berufung als Nachfolger von *Alfred Stock* erhalten hatte –, selbst die Zeit in Aachen, 1949–1956, wirken dagegen nur noch wie ein Nachklang, ein Ausklang. In der Abgeschiedenheit seiner letzten Lebensjahre wendet er sich endgültig der

Chemiegeschichte zu, der er zeitlebens einen Teil seiner Zuneigung geschenkt hat. Seine letzte erschienene Arbeit war anonym. In der April-Nummer der Nachrichten aus Chemie und Technik von 1963 tritt uns der Freiburger Assistent *Johann Howitz* mit seiner Rätselsprache entgegen. Wer *Robert Schwarz* darin nicht in seinem einprägsamen Stil sofort erkannte, der merkte es spätestens an den Rätseln, die er uns so oft entgegenhielt und die keiner zu lösen vermochte, der nicht die Spielregeln kannte: „Wie heißt die Kreiskonstante des französischen Abends?“ Ich hege den Verdacht, daß *Robert Schwarz* die bloßen Anregungen des *Johann Howitz* zu der geschilderten Meisterschaft des Rätselspiels vervollkommnete, er, der das Kauzige liebte, der lange Episoden aus *Morgenstern* und *Ringelnatz* deklamierte, der uns mit originellen Schüttelreimen erfreute, wenn er dazu aufgelegt war. Er hat dann auch *Knut Hamsun*, den er sehr schätzte, gesammelt, in seinen Erstausgaben; um die psychologische Deutung der zwielichtigen Gestalt des *Nagel* in den „Mysterien“ gerungen. Die meisten aber werden ihn von seiner klaren, klassischen Seite kennen, von seiner goethischen Natur. Wie manches hatte er mit dem Dichterfürsten, – dem abgeklärten, nicht dem des *Sturm und Dranges* –, gemeinsam, wie fühlte er sich seinen Werken verbunden, die er immer wieder las und zitierte. Das Werk von *Robert Schwarz*, niedergelegt in 5 Büchern, 200 wissenschaftlichen Veröffentlichungen und 60 Patenten, strömt uns in einer unvergleichbaren Vielfalt entgegen. Er liebte es nicht, sich in eine Reaktionsführung, in eine Methodik einzunisten, sie bis auf die allerletzte Neige auszuschöpfen. Themen wie 85. Mitteilung über die Struktur der XY-Verbindungen waren ihm ebenso ein Greuel wie das Messen von Stoffkonstanten in der siebenten Dezimale. Er mußte nach immer neuen Wegen suchen, immer neue Breschen in die Mauern des Unerforschten schlagen. So türmt sich sein wissenschaftliches Werk auf, großartig, unbehauen oft, nicht immer fehlerfrei, nur in einigen Partien liebevoll ausgefeilt, aber von unvergänglichem Eindruck für den, der es näher anschaut.

Robert Schwarz war zeitlebens ein begeisternder Lehrer. Seine Vorlesungen zeichneten sich durch Farbe, Geist, pädagogische Einfachheit, auch durch einen sarkastischen Humor aus. Seine starke Persönlichkeit formte seine Schüler, von denen sieben die Hochschullaufbahn wählten [*], vier heute selbst Ordinariate bekleiden. Seinen Assistenten ließ er weitgehende Freiheit und eigene Verantwortung; er selbst wußte in bewundernswerter Klarheit die Voraussetzung zuverlässiger Mitarbeiter zu sichteten, die großen Entscheidungen dann selbst zu treffen. Nie lag ein Brief länger als drei Tage unbeantwortet auf seinem Schreibtisch. Nie ließ er sich es auch nehmen, täglich durch die Praktika, durch die Forschungslabouratorien zu wandern, mit den Studenten, den Doktoranden zu sprechen, sie zu beraten, anzuregen, ihnen manch guten Fingerzeig zu geben. Er verriet mir einmal die Fabel vom Schatzkästlein, die ihn dazu angeregt hatte: Einer jungen Frau erschien im Traum eine gütige Fee, überreichte ihr ein Kästchen und sagte: Du wirst

[*] *P. Royen*, Frankfurt; *P. W. Schenk*, Berlin; *M. Schmeißer*, Aachen; *U. Wannagat*, Graz; *A. Pflugmacher*, Aachen; *W. Küchen*, Aachen; *H. W. Hennicke*, Clausthal.

hierin einen großen Schatz finden, wenn Du dieses Kästchen jeden Tag durch jeden Winkel Deines Hauses trägst und es nicht vor dem zehnten Jahre öffnest. Die Frau befolgte getreulich diese Anweisung und fand nach Ablauf der Frist im geöffneten Kästchen einen Zettel: Zehn Jahre hast Du in jedem Winkel Deines Hauses nach dem Rechten gesehen; spürst Du den Segen, den Schatz, der Dir daraus erwachsen ist? Nicht *Robert Schwarz* allein, uns allen, die wir seine Schüler waren, ist dieser Segen mit zuteil geworden.

Robert Schwarz hat in seinem Leben zahlreiche Ehrungen erfahren. Er war Mitglied Gelehrter Gesellschaften und Akademien: der Straßburger Wissenschaftlichen Gesellschaft, der Königsberger Gelehrten-Gesellschaft, der Kaiserlichen Akademie Leopoldina zu Halle/Saale, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München. Er war auch Vizepräsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Mitherausgeber der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, Mitglied des Kuratoriums des Gmelin-Institutes. Die naturwissenschaftlichen Fakultäten der Hochschulen in Frankfurt, Königsberg und Aachen wählten ihn zu ihrem Dekan; von 1952–1954 leitete er als Rektor die Geschicke der Technischen Hochschule Aachen. Seine Verdienste um die deutschen Hochschulen fanden ihre Würdigung in der Überreichung des Großen Verdienstkreuzes der Bundesrepublik Deutschland. Im Jahre 1952 wurde ihm als

drittem Preisträger der Alfred-Stock-Gedächtnispreis, die höchste Auszeichnung der deutschen anorganischen Chemie, verliehen. Die Universitäten München (1956) und Göttingen (1960) ernannten ihn zum Ehrendoktor der Naturwissenschaften. Am 6. Juni 1963 veröffentlichte das österreichische Ministerium für Unterricht in Wien den Erlaß, wonach *Robert Schwarz*, „in Würdigung seines wissenschaftlichen Lebenswerkes, insbesondere seiner Verdienste um die Technische Entwicklung von Laboratoriumsporzellanen und hochfeuerfesten Massen sowie von Kunststoffen auf Polykieselsäureester-Basis“ zum Doktor der Technischen Wissenschaften ehrenhalber an der Technischen Hochschule Graz ernannt wurde. Es war eine späte Krone für einen König unter den Gelehrten. Er ist von der Ehrung noch telefonisch verständigt worden. 7 Tage später schloß er für immer die Augen.

Robert Schwarz ist tot. Sein Werk ist Geschichte geworden. Aber die Saat, die er streute: die Freude am Experiment, die Genauigkeit im Beobachten, den Mut, etwas Neues zu wagen, die unstillbare Sehnsucht, der Natur in der Umwandlung und Synthese des Stofflichen wunderbare Geheimnisse abzulauschen, diese Saat blieb lebendig. Sie trägt nun schon hundertfältige Frucht.

U. Wannagat, Graz (Österreich)

Eingegangen am 10. Juni 1964 [A 404]

Photochemische Substitutionen an Metallcarbylen und deren Derivaten

VON PROF. DR. W. STROHMEIER

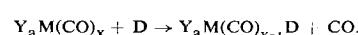
INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Durch die vor einigen Jahren gefundene photochemische Reaktion von n- und π-Donatoren mit Metallcarbylen oder deren Derivaten kann man ein breites Spektrum neuer Metallcarbonyl-Derivate herstellen, welche thermisch nicht oder nur mit schlechten Ausbeuten zu erhalten sind. — Präparative Verfahren werden beschrieben. An ausgewählten Beispielen wurde der Reaktionsmechanismus dieser photochemisch induzierten Substitutionsreaktionen aufgeklärt und versucht, einen Einblick in die Polarität der Metall-Liganden-Bindung zu erhalten. — Dieser Beitrag soll einen Überblick über die in letzter Zeit auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten geben.

I. Einführung

Bei der Einwirkung von Elektronendonatoren D auf Metallcarbyle $M(CO)_x$ oder deren Derivate $Y_aM(CO)_x$ (M = Metall; Y = Ligand) werden im Prinzip zwei Reaktionstypen beobachtet:

a) Substitutionsreaktionen, bei welchen aus dem eingesetzten Metallcarbonyl $Y_aM(CO)_x$ eine Molekel Kohlenmonoxyd eliminiert und durch den Donator D ersetzt wird:



b) Basen-Reaktionen, bei welchen unter Disproportionierung des eingesetzten Metallcarbonyls substitu-

ierte ionogene Metallcarbonylate gebildet werden [1], z. B.:



Ob für ein spezielles Metallcarbonyl und einen bestimmten Elektronendonator eine Substitutions- oder Basenreaktion zu erwarten ist, wurde bereits ausführlich in der Literatur diskutiert [1]. So reagieren die Metallcarbyle der VI. Gruppe thermisch mit n-Donatoren nach der Substitutionsreaktion, während sich die Metallcarbyle der VII. und VIII. Gruppe mit Donatoren,

[1] W. Hieber, W. Beck u. G. Zeitler, Angew. Chem. 73, 364 (1961).