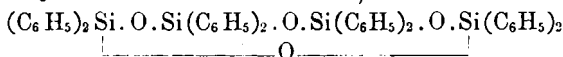


benannt werden. Ich schlage vor, diese Stammsubstanzen allgemein »Siloxane« und im einzelnen nach der Zahl der vorhandenen, abwechselnd miteinander verbundenen Si- und O-Atome »Disiloxan«, »Disildioxan«, »Trisildioxan« usw. zu benennen. Beispielsweise ist $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SiCl}_3$ »Hexachlor-disiloxan«,



O

»Octaphenyl-tetrasiltetroxan«.

Ist die Summe der Si- und O-Atome eine ungerade Zahl, so handelt es sich um eine offene Kette, ist sie gerade, um einen geschlossenen Ring; die ringförmigen Siloxane sind Polymere von H_2SiO . Eine Kennzeichnung der einzelnen Substitutionsstellen ist durch Bezifferung der Si-Atome leicht zu erreichen; sie hat vorläufig keine große Bedeutung, weil bei fast sämtlichen bekannten Siloxan-Abkömmlingen alle Si-Atome einer Verbindung mit den gleichen Substituenten verbunden sind.

Bei den Polykieselsäuren und Polysilicaten behält man am besten die eingebürgerte Bezeichnungsweise zunächst bei.

26. Alfred Stock: Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingeg. am 3. November; vorgetragen in der Sitzung vom 27. Novbr. 1916.)

Die überraschend schnelle Entwicklung unserer Kenntnis vom Wesen der Atome läßt hoffen, daß die Zeit einer Atomstrukturchemie, welche die chemischen Grundeigenschaften der Atome, die Affinitäten und Valenzen¹⁾, aus dem Atombau erklären kann, in nicht zu ferner Zukunft liegt. Die jetzt fast nur von Physikern bearbeitete Atomstrukturlehre wird dann das Interesse aller Chemiker ebenso beanspruchen wie heute die Strukturchemie der Moleküle.

¹⁾ Zur Verhütung von Mißverständnissen sei die Bedeutung einiger hier gebrauchter Worte erklärt. Affinität ist der Ausdruck für die Festigkeit, mit welcher ein Element andere Elemente oder Radikale (allgemein: »Liganden« [ligare, binden]; die Einführung eines — bisher fehlenden — Wortes für diesen, wohl ohne weiteres verständlichen Begriff vereinfacht die Ausdrucksweise) bindet. — Valenz bedeutet die Kräfteinheit, die einen einwertigen Liganden binden kann; positive Valenzen binden negative, negative Valenzen positive Liganden. — Wertigkeit ist die Zahl der Valenzen, die ein Atom betätigt; Höchstwertigkeit die Höchstzahl der bei einem Element beobachteten Valenzen.

Für die Vorbereitung einer Atomstrukturlehre von der chemischen Seite her muß die Kenntnis der einfachsten Stoffe, der Verbindungen der Elemente von kleinem Atomgewicht und übersichtlichen Valenzverhältnissen, besonders nützlich sein. Von der Vergleichung derartiger, einander entsprechender Verbindungen verschiedener Elemente darf man wertvolle Aufschlüsse erwarten. Bis jetzt ist unsere Kenntnis gerade der einfachen Verbindungen von niedrigem Molekulargewicht noch vielfach lückenhaft. Dies gilt z. B., wenn man vom Kohlenstoff absieht, für die wegen der eindeutigen Wertigkeit des Wasserstoffes besonders interessanten Nichtmetall-Hydride. Das Gebiet der Wasserstoffverbindungen des Bors, des Siliciums, aber auch des Stickstoffs, Phosphors, Schwefels usw. ist wenig erforscht und enthält doch, wie uns einige in den letzten Jahren unternommene Streifzüge¹⁾ bewiesen, viel Neues und Untersuchungswertes.

Beim Silicium ergab sich die Existenz einer Reihe von Hydriden, welche den gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen.

SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} wurden isoliert, Si_5H_{12} , Si_6H_{14} nachgewiesen. Damit gewinnt die alte Frage neu Interesse, wie weit die schon von Wöhler erkannte Analogie zwischen Silicium- und Kohlenstoffchemie geht: ob es, wie manche annahmen, nur von der Aufwendung an Zeit und Mühe abhängt, daß eine der organischen Chemie gleichende Siliciumchemie entstehe, oder ob Moissan recht hatte, als er²⁾ jede tiefer gehende Ähnlichkeit zwischen Silicium- und Kohlenstoffverbindungen bestritt. Die Durchsicht der umfangreichen Literatur über die Siliciumverbindungen³⁾ lehrt, daß das bekannte Tatsachenmaterial unsere Frage im wesentlichen bereits beantwortet: Kohlenstoff und Silicium weisen trotz der Übereinstimmung der Höchstwertigkeiten grundlegende Affinitätsverschiedenheiten auf.

Der folgende gedrängte Überblick über die Bindungen zwischen Silicium und verschiedenen anderen Elementen gibt zugleich ein Bild von dem für diese Betrachtungen wesentlichen Teil der Siliciumchemie.

Bindung Si—H.

Die Affinität zwischen Silicium und Wasserstoff ist klein.

Das Monosilan⁴⁾, SiH_4 , wohl das beständigste Siliciumhydrid, zerfällt schon bei 300—400° mit erheblicher Geschwindigkeit in seine

¹⁾ Untersuchungen über Borwasserstoffe: B. 45, 3539 [1912]; 46, 1959, 3353 [1913]; 47, 810, 3115 [1914]; über Siliciumwasserstoffe: B. 49, 111 [1916].

²⁾ *Traité de Chimie Minérale* I, 34.

³⁾ Sie umfaßt, wenn Kieselsäure und Silicate unberücksichtigt bleiben, über 200 Abhandlungen und etwa ein halbes Tausend Siliciumverbindungen.

⁴⁾ Wegen der Nomenklatur vergl. B. 49, 108 [1916] und die voranstehende Abhandlung.

Elemente und ist somit weit unbeständiger als Methan. Auch viele andere Reaktionen beweisen die geringe Haltbarkeit der Siliciumhydride. So oxydieren sich alle bekannten Silane derartig leicht, daß sie an der Luft Feuer fangen. Ebenso verhalten sich andere wasserstoffreiche Verbindungen, H_3SiCl und dergl. Wasser und noch schneller Alkalilösungen zersetzen die Siliciumhydride, aber auch Substanzen wie HSiR_3 ¹⁾ und HSi(OR)_3 , schon bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff-Entwicklung²⁾. Si_2H_6 und Si_3H_8 reagieren mit CCl_4 oder HCCl_3 explosionsartig heftig.

Daß SiH_4 im Vergleich zu anderen Siliciumhydriden verhältnismäßig beständig ist, erhellt aus seiner Bildung beim Erwärmen der höher molekularen Siliciumhydride, beim Erhitzen von HSiCl_3 , wobei SiH_4 und SiCl_4 entstehen, sowie bei der interessanten, von Friedel und Ladenburg³⁾ entdeckten, in Gegenwart von Natrium verlaufenden Reaktion $4\text{HSi(OC}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + 3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$.

Bindung Si—C.

Daß Silicium Kohlenstoff fest binden kann, zeigt das Siliciumcarbid, das Carborundum. Aber auch die Bindung zwischen Silicium und Kohlenwasserstoffresten, Alkylen und Arylen, zeichnet sich durch Haltbarkeit aus.

Während Verbindungen H_3SiR und H_2SiR_2 bisher noch nicht, solche von der Form HSiR_3 nur in kleiner Zahl hergestellt wurden, kennt man etwa 50 tetra-alkylierte oder -arylierte Monosilane. Die Substanzen lassen sich nach Grignard aus SiCl_4 , bezw. HSiCl_3 leicht gewinnen. Die quartären Verbindungen gleichen, von der einfachsten, $\text{Si(CH}_3)_4$, an, bis zu den kompliziertesten, wie z. B. $\text{Si(C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)$, gesättigten Kohlenwasserstoffen. Es sind ligroin- und petroleumartig riechende, nicht selbstentzündliche Körper, deren Flüchtigkeit sich nur wenig von derjenigen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe unterscheidet⁴⁾. Sie lassen sich wie die letzteren halogenieren, sulfonieren, nitrieren usw., sind sehr beständig gegen Wasser, Alkali und zeigen bei asymmetrischem Bau auch optische Aktivität⁵⁾. Besonders die hochmolekularen Verbindungen bilden sich

¹⁾ R bedeutet in dieser Mitteilung immer Alkyl oder Aryl.

²⁾ Der Eintritt kohlenstoffreicher Radikale scheint die Zersetzlichkeit zu verringern. $\text{HSi(C}_3\text{H}_7)_3$ wird nach Pape (A. 222, 363 [1884]) durch Alkali nicht mehr angegriffen.

³⁾ A. 143, 118 [1867].

⁴⁾ Übersicht: Bygdén, B. 44, 2651 [1911].

⁵⁾ Das Drehungsvermögen ist gegenüber den reinen Kohlenstoffverbindungen auffallend klein.

leichter als die quartären Kohlenwasserstoffe, von denen man überhaupt nicht viele kennt. $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ist ohne Schwierigkeit darzustellen¹⁾; $\text{Si}(\text{C}_7\text{H}_7)_4$ siedet unzersetzt oberhalb 550° ²⁾.

In einzelnen Verbindungen, z. B. in $(\text{CH}_3)_2\text{Si}:(\text{CH}_2)_2:(\text{CH}_2)_2:\text{CH}_3$, fñgt sich das Silicium in einen Kohlenstoffring ein. An der Existenz des von Hart³⁾ beschriebenen Di-*o*-phenylen-monosilans, $\text{Si}:(\text{C}_6\text{H}_4)_2$, bestehen noch Zweifel⁴⁾; diese Substanz wäre interessant, weil entsprechende rein organische Verbindungen nur bei hydrierten Benzolkernen bekannt sind.

Die Ähnlichkeit der »Siliciumkohlenwasserstoffe« mit den Kohlenwasserstoffen ist nicht sehr überraschend, da ja der Kohlenstoff in ihnen gegenüber dem Silicium weit überwiegt. Substanzen wie $\text{H}_3\text{Si}.\text{CH}_3$, in welchen sich die beiden Elemente die Wage halten, sind bisher nicht bekannt. Ihre Untersuchung bietet besonderes Interesse und ist von uns geplant.

Auch bei anderen Elementen, so beim Blei, Wismut, Zinn, gibt es übrigens viele ähnliche organische Abkömmlinge.

Bindung Si-Halogen.

Die Festigkeit der Bindung Si-Halogen steigt vom Jod über Brom und Chlor zum Fluor.

Die Verbindungen SiX_4 ($\text{X} = \text{Halogen}$) sind viel beständiger als die Hydride. An Silicium gebundene Wasserstoffatome werden, auch z. B. in den Verbindungen HSiR_3 , leicht durch Chlor oder Brom ersetzt.

Dagegen steht die Bindung Si-Halogen der Bindung Si-Sauerstoff im allgemeinen an Festigkeit nach. Außer in den Fluorverbindungen werden alle Si-Halogen-Bindungen schon in der Kälte durch Wasser aufgespalten. Bei der Verseifung bilden sich aus den Monohalogen-Verbindungen R_3SiX Monosilanole, aus R_2SiX_2 Monosilandiole, welche Wasser verlieren und sich kondensieren, aus RSiX_3 sog. (polymere) Monosilansäuren. Einwirkung von Alkoholen ersetzt das Halogen durch Alkoxy-Gruppen.

Bindung Si-N.

Bekannt sind außer anorganischen Verbindungen, $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, $\text{Si}:(\text{NH})_2$ usw., ziemlich viele organische Stoffe mit Si-N-Bindung, Amine, z. B. $\text{Si}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_4$, Amidine, z. B. $\text{Si}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2:(\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

¹⁾ Wo man die Bildung von $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ erwarten sollte, entsteht leicht $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; vergl. Gomberg, B. 30, 2043 [1897].

²⁾ Polis, B. 19, 1023 [1886]. • ³⁾ J. 1889, 1943.

⁴⁾ Vergl. Bygdén, B. 48, 1236 [1915].

Imine, wie $\text{Si}(:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$, auch eine vielleicht nitrilartige Substanz, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)\text{N}$.

Wasser spaltet die Si-N-Bindung fast ausnahmslos schon in der Kälte. Bei den wenigen Verbindungen, welche, wie z. B. der Siliciumstickstoff Si_3N_4 , gegen Wasser beständiger sind, handelt es sich offenbar um stark kondensierte Moleküle, wie man aus der Nichtflüchtigkeit der Substanzen schließen muß.

Auch Halogenwasserstoff sprengt die Si-N-Bindung in vielen Fällen mit Leichtigkeit. So erhält man aus $\text{Si}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_4$ und Chlorwasserstoff SiCl_4 , aus $\text{HSi}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und Jodwasserstoff HSiJ_3 . Derartige Reaktionen verlaufen in der rein organischen Chemie meist weniger glatt.

Bindung Si-Si.

Ketten von Si-Atomen sind viel unbeständiger als Kohlenstoffketten; sie scheinen um so leichter zu zerfallen, je länger sie sind. Si_2H_6 ist noch verhältnismäßig haltbar; schon Si_3H_8 aber zersetzt sich bereits bei Zimmertemperatur. Die ausgesprochene Neigung zur Bildung hochkondensierter Hydride, wie sie beim Kohlenstoff besteht und auch dem Bor eigen zu sein scheint, fehlt dem Silicium offenbar.

Etwas dauerhafter sind die Verbindungen, welche aus den mehrere Si-Atome enthaltenden Silanen bei der Ersetzung des Wasserstoffes durch Halogen oder organische Radikale entstehen.

Immerhin zerfällt auch Si_2Cl_6 schon bei 350° in Silicium und SiCl_4 ¹⁾. Die höheren Halogenide bis zu $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ hinauf, die sich nach den kurzen Mitteilungen von Besson und Fournier²⁾ bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf HSiCl_3 bilden sollen, sind noch unbeständiger.

Die einzigen bekannten organischen Disilanabkömmlinge sind $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ und $\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$. Die ersteren drei lassen sich aus Si_2Cl_6 durch die Grignardsche Reaktion, $\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ aus Si_2Cl_6 und Alkohol gewinnen. $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ wurde von Schlenk auch aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ und Natrium dargestellt; es schmilzt unzersetzt bei 354° .

Erwähnung verdienen die sogenannte »Silico-oxalsäure«, $(\text{SiOOH}.\text{SiOOH})_x$ und »Silico-mesoxalsäure«, $[\text{SiOOH}.\text{Si}(\text{OH})_2.\text{SiOOH}]_x$, die sich aus Wasser und Si_2Cl_6 (oder $\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$), bzw. Si_3Cl_8 darstellen lassen. Zweifellos besitzen sie nicht das einfache Molekulargewicht wie ihre organischen Namensvettern. Ihrer Entstehung nach

¹⁾ Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 7, 462 [1876].

²⁾ C. r. 149, 34 [1909].

muß man aber wohl in ihnen das Vorhandensein von Si-Si-Bindungen annehmen. Es sind amorphe, nichtflüchtige, wasserunlösliche, durch Alkali unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzte Substanzen; »Silico-oxalsäure« zerfällt beim Erwärmen, »Silico-mesoxalsäure« schon in der Kälte bei leichter Berührung explosionsartig unter Wasserstoff-Abgabe. Zur gleichen Verbindungsklasse gehören wohl das von Wöhler entdeckte, aus gewissen Metallsiliciden und Säuren entstehende »Silikon« und dessen Oxydationsprodukt »Leukon«.

Außer den erwähnten Verbindungen sind keine Derivate des Trisilans und der höheren Silane bekannt. Martin gelang es nicht¹⁾, aus Si_3Cl_8 organische Abkömmlinge des Trisilans zu erhalten.

Fast alle Si-Si-Bindungen werden schon in der Kälte durch Wasser oder Alkalilösungen unter Wasserstoff-Entwicklung aufgespalten; $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ soll den Literaturangaben nach gegen wäßriges Alkali beständig sein.

Daß sich Siliciumatome unter gewissen Umständen mit einander zu einem dauerhaften Gebilde vereinigen können, sieht man an dem beständigen Molekül des elementaren Siliciums.

Doppelbindung $\text{Si}=\text{Si}$.

Man kennt bisher keine »ungesättigte« Verbindung, in welcher durch mehrere Valenzen verkettete Si-Atome anzunehmen wären. Die Frage, ob das Silicium überhaupt ähnlich dem Kohlenstoff zu »doppelten« oder »dreifachen« Bindungen zwischen seinen eigenen Atomen befähigt ist, bleibt noch offen. Sie verdient weitere Bearbeitung.

Si_2H_4 findet sich in den aus Magnesiumsilicid und Säure entstehenden Siliciumhydriden, unter denen es Lebeau vermutete, nach unseren Untersuchungen nicht. Besson und Fournier erwähnen (l. c.), daß das von ihnen dargestellte Siliciumchlorid-Gemisch kein Si_2Cl_4 enthielt.

Eine Doppelbindung $\text{Si}:\text{C}$ ist in der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}:\text{CH}_2$ anzunehmen, welche von Schlenk (1912) durch Erwärmen des — nicht erst isolierten — $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si.OH}$ erhalten wurde²⁾; interessanterweise fehlen bei dieser Substanz die typischen, auch bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}_2$ vorhandenen Doppelbindungs-Reaktionen (Bromaddition, Reduktion alkalischer Permanganatlösung).

¹⁾ Soc. 107, 319 [1915]; allerdings ließen sich die Versuche unter zweckmäßigeren Bedingungen vornehmen, als es durch Martin geschah.

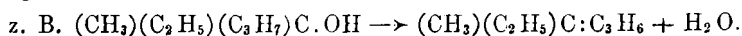
²⁾ Die Wasserabspaltung erfolgte weniger leicht als bei entsprechenden reinen Kohlenstoffverbindungen.

Bindung Si—O.

Fast alle bisher besprochenen Bindungsarten werden von der Bindung Si—O an Festigkeit weitaus übertroffen. Der einzige Fall, in welchem die Bindung Si—O bei gewöhnlicher Temperatur zerstört wird, ist die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Kieselsäure und Silicate¹⁾.

Siliciumverbindungen mit OH-Gruppen lassen sich aus Halogenverbindungen durch Einwirkung von Wasser leicht darstellen.

Die Silanole, $R_3Si.OH$, gleichen den Alkoholen, insofern sie mit Natrium »Alkoholate«, mit Acetylchlorid Acetylverbindungen liefern u. dgl. m. Die höheren Glieder spalten spontan Wasser ab und gehen in Siloxane²⁾ (der Formel nach den Äthern entsprechende »Oxyde«) über, z. B. $2(C_6H_5)_3Si.OH \rightarrow [(C_6H_5)_3Si]_2O + H_2O$. Bei den tertiären reinorganischen Alkoholen vollzieht sich die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküles:



Daß die Wasserabgabe auch bei Silanolen in gewissen Fällen, offenbar durch die besondere Konfiguration des Moleküles begünstigt, intramolekular eintreten kann, zeigt die im vorigen Abschnitt erwähnte Entstehung von $(C_6H_5)_2Si:CH_2$ aus $(CH_3)(C_6H_5)_2Si.OH$.

Die Silan-diole, $R_2Si(OH)_2$, lösen sich in Alkalien und werden aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt, bilden also ebenfalls Salze. Beim Aufbewahren kondensieren sie sich zu $(R_2Si.OH)_2O$, $(R_2SiO)_3$ und noch komplexeren Polymeren von R_2SiO ³⁾.

Silan-triole, $RSi(OH)_3$, gehen sofort in Silansäuren, $R.SiOOH$, über, die sich zu hochmolekularen (in den untersuchten Fällen 4–6-molekularen) Kondensationsprodukten, amorphen, kiesel-säure-ähnlichen Substanzen, polymerisieren. Die Anfangsglieder ($R = CH_3$ usw.) sind ätherlöslich. Die Silansäuren lösen sich in Alkali-, nicht in Alkalicarbonat-Lösungen. Sie bilden keine Ester, keine Salze mit Ammoniak, Anilin usw. Bei Gegenwart von Wasser sind aus ihnen auch keine Metallsalze darzustellen; als einziges bisher bekanntes Salz wurde $(C_2H_5)SiOONa$ aus der Säure in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat erhalten. In der Wärme anhydrieren sich die Säuren zu $[(RSiO)_2O]_x$ ⁴⁾.

¹⁾ Bei anderen Substanzen mit Si—O—Bindung scheint das Verhalten des Fluorwasserstoffes bisher nicht geprüft zu sein.

²⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

³⁾ Robison und Kipping, Soc. 93, 455 [1908].

⁴⁾ Meads und Kipping, Soc. 103, 679 [1914].

$\text{Si}(\text{OH})_4$, Orthokieselsäure, ist bekanntlich nicht beständig, sondern polymerisiert sich unter Wasserabspaltung.

Alkoxyverbindungen entstehen leicht aus Siliciumhalogenverbindungen mit Alkoholen und sind in großer Zahl bekannt. Durch Wasser werden sie langsam verseift: $\text{Si}(\text{OR})_4$ zu Kieselsäure, $\text{RSi}(\text{OR})_3$ zu $(\text{RSiOOH})_x$ usw. Die merkwürdige, unter der Einwirkung von wenig Natrium verlaufende Reaktion $4\text{HSi}(\text{OR})_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + 3\text{Si}(\text{OR})_4$ ¹⁾ wurde schon erwähnt.

Bindung $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ²⁾.

Die Neigung des Siliciums, Siloxane, d. h. Ketten zu bilden, welche sich aus abwechselnden Silicium- und Sauerstoffatomen zusammensetzen, ist außerordentlich groß. Wo Si mit O oder OH verbunden ist, herrscht das Bestreben, durch Kondensation mehrerer Moleküle oder durch Wasseraustritt Sauerstoffverkettungen und vergrößerte Moleküle zu erzeugen.

SiCl_4 liefert durch Oxydation bei Rotglut $\text{Cl}_3\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{SiCl}_3$, Hexachlor-disiloxan, eine bei 138° siedende Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen Kondensationsprodukte gibt, denen von Troost und Hautefeuille Formeln wie $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_4\text{O}_5\text{Cl}_6$ u. a. m. zugeschrieben wurden³⁾. Aus CCl_4 dagegen bildet sich als Oxydationsprodukt unter ähnlichen Bedingungen COCl_2 .

Wo man die Entstehung von »Silico-ameisensäure«, $\text{H}\cdot\text{SiOOH}$, erwarten sollte, z. B. bei der Reaktion zwischen HSiCl_3 und Wasser, tritt ein Polymeres des »Silico-ameisensäure-anhydrides« auf, wahrscheinlich $[\text{H}(\text{O})\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}(\text{O})]_x$, eine noch wenig untersuchte nichtflüchtige Substanz, welche sich mit Wasser oder Alkalilösungen unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt.

Alkyl-disiloxane, $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$, bilden sich aus den Silanolen $\text{R}_3\text{Si}\cdot\text{OH}$ durch Wasserentziehung⁴⁾, bei den höheren Gliedern durch einfaches Erwärmen. Es sind, wie auch die Alkoxy-disiloxane, $[(\text{OR})_3\text{Si}]_2\text{O}$, unzersetzt flüchtige Substanzen.

¹⁾ R hier = C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} . Vergl. Taurke, B. 38, 1661 [1905].

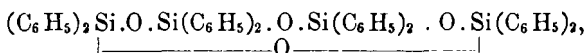
²⁾ Ich bevorzuge der einfacheren Darstellung halber die »Valenzformel«, ohne aber die Möglichkeit des Vorhandenseins von »Nebenvalenzbindungen« (vergl. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., 1913, S. 115ff.) ausschließen zu wollen.

³⁾ A. ch. [5] 7, 452 [1876].

⁴⁾ Oder aus $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$ nach Grignard. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß hier aus dem großen Gebiet der Siliciumchemie nur ausgewählte Reaktionen und Tatsachen erwähnt werden können.

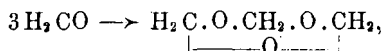
Die Kondensation der »Silansäuren« zu $(\text{RSiOOH})_x$ und der Übergang in »Anhydride«, $[(\text{RSiO})_2\text{O}]_x$, fanden schon Erwähnung.

Genauer untersucht wurde von Kipping und seinen Mitarbeitern die Kondensation der ihrer Formel nach den Ketonen entsprechenden »Silanone«, R_2SiO . Diese entstehen meist spontan aus den Silandiolen, $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, sind in monomolekularer Form nicht zu erhalten, sondern kondensieren sich sogleich zu Di-, Tri- und Tetrasiloxan-Abkömmlingen. Die Produkte sind krystallisierende, lösliche Substanzen, die sich einigermaßen rein isolieren und auf ihre Molekulargröße untersuchen ließen. Sie zeigen im chemischen Verhalten keine Ähnlichkeit mit den Ketonen; nur mit Grignardschem Reagens reagieren sie wie diese, so daß sich beispielsweise $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SiO}]_x$ durch Behandeln mit CH_3MgJ usw. in $(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Si.OH}$ überführen läßt. Unter den höheren Kondensationsprodukten des Diphenyl-monosilan-diols ließen sich z. B. $\text{OH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si.O.Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{.O.Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{.O.Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{.OH}$, ein Tetrasiltrioxan-Abkömmling, und



Octaphenyl-tetrasil-tetroxan, nachweisen. Octäthoxy-tetrasil-tetroxan, $[(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$, ist vielleicht die bei 270—290° siedende Flüssigkeit, welche Troost und Hautefeuille¹⁾ aus $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ (wohl Perchlor-tetrasil-tetroxan) und Alkohol bekamen. Nach Kipping und Robison²⁾

sind Disil-dioxan-Ringe, $\text{R}_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{SiR}_2$, weniger beständig als Ketten oder Ringe mit 3 und 4 Siliciumatomen. Die Selbstkondensation der Silanone hat ihr reinorganisches Gegenstück in der Kondensation der Aldehyde, z. B. des Formaldehydes zu Trioxymethylen:



und zu dessen weiteren Kondensationsprodukten. Bei den Ketonen selbst fehlt die Neigung, sich in dieser Art zu kondensieren.

Ein weiteres merkwürdiges Beispiel für die Kondensation sauerstoffhaltiger Siliciumverbindungen bietet die unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid eintretende Veränderung des Trichlor-äthoxy-monosilanes, welches sich allmählich im Sinne der Gleichung $(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_3 \longrightarrow (\text{Cl}_2\text{SiO})_x + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ umlagert³⁾.

Einen altbekannten Beweis für die Neigung des Siliciums zur Bildung von Si-O-Si -Ketten liefern endlich die Kieselsäure und die Silicate. Seit langem faßt man die komplizierten natürlichen Silicate

¹⁾ A. ch. [5] 7, 452 [1876]. ²⁾ Soc. 103, 485 [1914].

³⁾ Stokes, Am. 14, 438 [1892].

als Salze von Polykieselsäuren, d. h. nach der allgemeinen Formel $x\text{Si}(\text{OH})_4 - y\text{H}_2\text{O}$ gebildeten Kondensationsprodukten der Orthokieselsäure, auf. Den Formeln der Polykieselsäuren und der Polysilicate (z. B. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $\text{OK}.\text{Si}(\text{O}).\text{O}.\text{Si}(\text{O}).\text{O}.\text{Si}(\text{O}).\text{O}.\text{Si}(\text{O}).\text{OK}$)¹⁾ liegen Siloxan-Ketten oder -Ringe zugrunde.

Unzweifelhaft sind auch die einfachen Kieselsäuren und das Kieselsäure-anhydrid als Polymere von H_2SiO_3 usw. und von SiO_2 anzusehen. Schon die Schwerschmelzbarkeit und Schwerflüchtigkeit der genannten Verbindungen führen zu dieser Annahme²⁾. Genaues weiß man über die Molekulargröße des Kieselsäure-anhydrides noch nicht. Nach Schwarz und Sturm³⁾ entspricht sie der Schmelzpunkts-erniedrigung zufolge, welche Kieselsäure-anhydrid beim Lithium-metasilicat bewirkt, in der Silicatschmelze bei 1200° wahrscheinlich der Formel $(\text{SiO}_2)_2$. Martin⁴⁾ glaubt aus dem Umstande, daß »Silico-oxalsäure« und »Silico-mesoxalsäure« mit Ammoniak dieselbe Kieselsäure und dasselbe Kieselsäure-anhydrid liefern, auf die Formel $(\text{SiO}_2)_6$ schließen zu müssen.

Die Kohlenstoffchemie verdankt ihre Mannigfaltigkeit hauptsächlich den gleichmäßigen Bindungskräften des Kohlenstoffatoms gegenüber den verschiedenartigsten Liganden. Positive und negative Höchstwertigkeit des Kohlenstoffes sind übereinstimmend gleich vier. Aber auch die Affinität des Kohlenstoffes ist positiven und negativen Liganden gegenüber von etwa gleicher Größenordnung, was z. B. in der ähnlichen Beständigkeit des Methans und des Kohlendioxydes zum Ausdruck kommt. Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Halogene, andere Kohlenstoffatome werden vom Kohlenstoff mit annähernd gleicher Festigkeit gebunden. Der Kohlenstoff zeichnet sich hierdurch vor allen übrigen Elementen aus, da bei diesen entweder, wie beim Bor, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, den Metallen, die Affinität gegenüber negativen Elementen (Sauerstoff) oder, wie z. B. beim Fluor und Chlor, gegenüber positiven Elementen (Wasserstoff) deutlich überwiegt.

Das Silicium zeigt, obgleich es in der Zahl seiner Höchstwertigkeiten mit dem Kohlenstoff übereinstimmt ($\text{CH}_4 - \text{SiH}_4$; $\text{CF}_4 - \text{SiF}_4$), ganz andere Verhältnisse. Seine Affinität ist gegenüber negativen Liganden viel größer als gegenüber positiven. Schwach gegenüber dem Wasser-

¹⁾ Pukall, B. 49, 433 [1916].

²⁾ Die im übrigen ja ebenfalls zur Polysäuren-Bildung neigende Borsäure tritt auch in nichtkondensierter (flüchtiger, mit Alkoholen monomolekulare Ester bildender) Form auf.

³⁾ B. 47, 1735 [1914]. ⁴⁾ Soc. 107, 1045 [1915].

stoff, wächst sie gegenüber organischen Radikalen, Stickstoff, Halogen, Sauerstoff. Sie erreicht ihren Höchstwert gegenüber so stark negativen Elementen wie Chlor, Fluor, Sauerstoff (Beständigkeit von SiCl_4 , SiF_4 , Kieselensäure-anhydrid). Die Neigung zur Sauerstoffbindung überwiegt beim Silicium derartig, daß die Bindungen zwischen Silicium und anderen Nichtmetallen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel¹⁾, Chlor, Brom, Jod, aber auch die Bindungen zwischen mehreren Siliciumatomen²⁾ fast immer bereits in der Kälte durch Wasser gelöst und durch die Bindung $\text{Si}-\text{O}$ ersetzt werden.

Dieser Unterschied zwischen Silicium und Kohlenstoff mag seinen Grund darin haben, daß das Siliciumatom, entsprechend seiner Stellung im periodischen System, positiveren Charakter besitzt als das Kohlenstoffatom.

Ein interessantes Beispiel für die Verschiedenheit der Affinitäten bei beiden Elementen bietet die Nebeneinanderstellung von $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ und $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$. Während jenes auffallend beständig ist, spaltet sich dieses bekanntlich in $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Triphenylmethyl. Das vierwertige Kohlenstoffatom ist einer solchen Beladung nicht gewachsen und wird dreiwertig³⁾. Gerade die Vergleichung solcher Verbindungen, bei welchen die Wertigkeit eines Elementes durch »Übersättigung« der Affinität geändert wird⁴⁾, gibt wertvolles Material für die Beurteilung der Affinitätsverhältnisse⁵⁾. Daß die Affinität gegenüber kohlenstoffreichen Radikalen beim Silicium größer ist als beim Kohlenstoff, ist auch an der leichten Entstehung von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_7\text{H}_7)_4$ zu erkennen; $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ läßt sich nur schwierig darstellen, $\text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)_4$ ist überhaupt noch nicht erhalten worden.

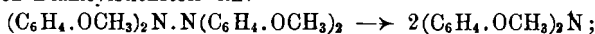
Ähnlich wie beim Kohlenstoff hängt auch beim Silicium die Beständigkeit der Verbindungen nicht nur von den allgemeinen Affinitätsverhältnissen, sondern auch von der Konfiguration im Einzelfalle ab. Außer schon angeführten Beispielen sei erwähnt, daß SiCl_4 selbst mit

¹⁾ Alle Verbindungen mit der Bindung $\text{Si}-\text{S}$, z. B. SiS_2 , SiS , SSiCl_2 , $\text{Cl}_3\text{Si.SiH}$, werden durch Wasser unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt.

²⁾ Z. B.: $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{SiO}_2 + 7\text{H}_2$.

³⁾ Noch leichter z. B. in der Verbindung $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4)_6$, die in Triphenyl-methyl übergeht.

⁴⁾ Beim Stickstoff tritt ein derartiger Fall, Übergang von der Drei- zur Zweiwertigkeit, bei der Dissoziation des farblosen Tetraanisyl-hydrazins in den grünen Dianisylstickstoff ein:



Wieland und Lecher, B. 45, 2601 [1912].

⁵⁾ Derartige Erwägungen veranlaßten auch Schlenk (B. 44, 1179 [1911]) zur Untersuchung des $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

einem großen Überschuß an $C_6H_5 \cdot MgBr$ fast kein $Si(C_6H_5)_4$, sondern $(C_6H_5)_3SiCl$ liefert¹⁾, und daß $(OC_2H_5)_4Si(OC_5H_{11})$ beim Destillieren in $Si(OC_2H_5)_4$ und $(OC_2H_5)_2Si(OC_5H_{11})_2$ übergeht²⁾.

Ganz besonders charakteristisch für das Silicium ist die — in der Kohlenstoffchemie auf die Aldehyde beschränkte — Neigung der Sauerstoffverbindungen zur spontanen Kondensation durch Sauerstoff-Verkettung. Beim Kohlenstoff befindet sich das höchste Oxyd CO_2 monomolekular im Gleichgewicht, so daß man auf eine normale Absättigung der vier Kohlenstoffvalenzen durch die beiden Sauerstoffatome schließen darf. Dagegen kennt man das einfache Molekül SiO_2 nicht³⁾, sondern nur die sicherlich polymeren Formen des Kieselsäure-anhydrides. Man darf daher eigentlich nicht sagen, daß Silicium dem Sauerstoff gegenüber vierwertig ist⁴⁾. Wenigstens in dem bisher experimentell erforschten Temperaturgebiet ist die Verbindung SiO_2 nicht stabil, sondern geht in Kondensationsprodukte über, die offenbar durch Einlagerung von Sauerstoff zwischen Siliciumatome entstehen. Das Bestreben zur Bildung von $Si-O-Si$ - (Siloxan-) Ketten tritt, wie oben gezeigt wurde, nicht nur beim Kieselsäure-anhydrid, den Kieselsäuren und den Silicaten, sondern auch bei vielen anderen sauerstoffhaltigen Siliciumverbindungen zutage.

Die Selbstkondensation der einfachmolekularen Oxyde findet sich übrigens, mit alleiniger Ausnahme des Kohlenstoffes⁵⁾, auch bei den anderen Nichtmetallen⁶⁾ wieder, z. B. beim Wasserstoff ($[H_2O]_x$), Bor ($[B_2O_3]_x$), Stickstoff (N_2O_4), Phosphor (P_4O_6 , P_4O_{10}), Schwefel (S_2O_6), Arsen (As_4O_6) und auch beim Sauerstoff selbst (Ozon).

Der Existenz des stabilen gasförmigen Oxydes CO_2 verdankt der Kohlenstoff zum wesentlichen Teil seine Rolle in der Natur. Nachdem er in Pflanze und Tier zahllose chemische Verwandlungen durchge-

¹⁾ Dilthey und Eduardoff, B. 37, 1139 [1904].

²⁾ Friedel und Crafts, A. ch. [4] 9, 18 [1866].

³⁾ Daß der nur bei sehr hohen Temperaturen zu erhaltende Dampf des Kieselsäure-anhydrides aus SiO_2 -Molekülen besteht, ist wahrscheinlich, aber noch nicht nachgewiesen.

⁴⁾ Die Zahl Vier für die positive Höchstwertigkeit des Siliciums folgt aber aus den Formeln $SiCl_4$, SiF_4 usw.

⁵⁾ Der im Vergleich zu den Konstanten der entsprechenden Schwefelverbindungen auffallend hohe Siedepunkt (CO_2 : -78° ; COS : -50° ; CS_2 : $+46^\circ$) und Schmelzpunkt (CO_2 : -56° ; COS : -138° ; CS_2 : -112°) des Kohlendioxydes, sowie die von Tammann durch Hochdruck-Versuche nachgewiesene Existenz verschiedener Kohlendioxyd-Modifikationen machen es wahrscheinlich, daß auch beim CO_2 die polymeren Formen nicht fehlen.

⁶⁾ Auch die Metalloxyde dürften größtenteils polymer sein.

macht hat, erscheint er dank der oxydierenden Wirkung der Atmosphäre immer wieder als flüchtiges, überall hindringendes CO_2 , dank seiner reichen Affinitätsfähigkeiten von neuem bereit, die Fülle organischer Verbindungen zu erzeugen. Beim Silicium dagegen muß die ausgesprochene Neigung zur Bindung von Sauerstoff und zur Kondensation der einfacheren Moleküle zur »Petrifizierung« führen. Wie die Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen dem vielseitigen Charakter des Kohlenstoffatoms entspricht, so erklärt sich das natürliche Vorkommen des Siliciums in der starren Form der Kieselsäure und der Silicate durch die einseitigen Affinitätsverhältnisse des Siliciumatoms. Auch dort, wo Silicium in der organisierten Natur auftritt, wie in Pflanzen, Seetieren, Haaren, Federn, geschieht dies wohl immer als Kieselsäure oder Silicat. Das von Ladenburg¹⁾ für möglich gehaltene Vorkommen organischer Siliciumverbindungen ist wenig wahrscheinlich, weil es eben in der Natur für die Siliciumoxyde kein Zurück zu anderen Verbindungen gibt.

Der durch die Affinitätseigenschaften bedingte Unterschied zwischen Silicium und Kohlenstoff wird vielleicht dadurch verschärft, daß die beiden Atome starke Verschiedenheiten in der Symmetrie ihres Baues und ihrer Valenzrichtungen aufweisen. So glaubten Barlow und Pope²⁾ wegen der Ähnlichkeit des Siliciums in seinen »morphotropischen« Eigenschaften mit gewissen zweiwertigen Elementen an grundlegende Valenzunterschiede zwischen Silicium und Kohlenstoff. Nach Jerusalem³⁾ besteht in keinem Falle Isomorphie zwischen einander entsprechenden Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen, vielfach dagegen zwischen letzteren und den Verbindungen anderer Elemente. Beispielsweise sind $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ isomorph⁴⁾.

An lohnenden Aufgaben fehlt es der künftigen Atomstrukturchemie schon auf dem begrenzten hier behandelten Gebiet nicht.

¹⁾ B. 5, 568 [1872].

²⁾ Soc. 93, 1554 [1908].

³⁾ Soc. 97, 2190 [1910].

⁴⁾ Michaelis und Arzruni, B. 22, 243 [1889].