

hieraus einen offenbaren Vorteil; diese ersetzt die verzehrte Citronensäure, wirkt also dem vorzeitigen Alkalisichwerden der Flüssigkeit entgegen und ermöglicht ihm so völligen Verbrauch des Citrats. Bei Pilz 8 scheint ein solcher Ersatz der verzehrten Säure durch eine andere organische Säure nicht stattzufinden, etwa entstehende Kohlensäure leistet nicht das gleiche; in den gesondert verarbeiteten Kulturflüssigkeiten mit Ca-Citrat findet man wenig mehr als Reste der angewandten Nährsalze. Die in diesen Ca-Versuchen unvollständig bleibende Zersetzung hat natürlich ihren Grund in dem teilweisen Ausfallen neutralen Ca-Citrats.

Den Pilzen gebotene freie Citronensäure wird von beiden stets restlos verbraucht, ihre Entwicklung auf 1-proz. Lösung (mit Nährsalzen) war bei  $\pm 20^{\circ}$  gleichfalls sehr langsam, doch ist der Nährwert keineswegs ganz gering; aus je 1 g Säure wurden im Mittel rund 20% Trockensubstanz erhalten, aus den Versuchen mit Alkalicitrat berechnen sich ungefähr bis zu 10% der angewandten Säure.

Die scheinbar recht hohen Zahlen für gebildete Oxalsäure bzw. ungenutztes Citrat repräsentieren doch immer nur einen Bruchteil des Kohlenstoffs der angewandten Säure, der Hauptanteil bleibt trotzdem für andere Verwendung (Pilzsubstanz,  $\text{CO}_2$ ) frei. Selbst das Maximum des gefundenen Ca-Oxalats von 2.042 g aus 3 g Ammoniumcitrat (Pilz 2) verlangt theoretisch wenig mehr als ungefähr  $\frac{1}{3}$  der Citronensäure; bei 1.881 g unangegriffen bleibenden Ca-Citrats kann der Pilz noch über ungefähr die Hälfte der Säure verfügen. Das sind aber die Maximalzahlen.

Als Zwischenstufe des oxydativen Zucker-Abbaues ist Citronensäure bekanntlich auch bei einigen anderen Pilzen (*Citromyces*, *Penicillium*) bereits nachgewiesen, kommt ebenfalls bei höheren Pflanzen — wo sie gelegentlich wohl durch Weinsäure, Äpfelsäure u. a. „vertreten“ werden kann — vor, im allgemeinen ist ihre Ansammlung (wie die von Oxalsäure) aber Ausnahme, meist zerfallen die intermediär im Stoffumsatz auftretenden Säuren alsbald wieder. In der Pilzgattung *Aspergillus* trifft man ausgesprochenes Säuerungsvermögen nur bei 3 von den untersuchten ca. 20 Arten, und allein bei den *Aspergillus-niger*-Formen scheint es in den beiden Richtungen, die auf Entstehung von Oxalsäure oder Citronensäure hinauslaufen, ausgebildet zu sein; auch im ersteren Falle ist aber Citronensäure das Primäre.

Hannover, im Juli 1924.

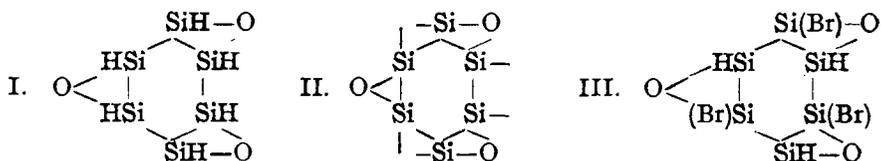
### 328. H. Kautzky und G. Herzberg: Über die Konstitution des Siloxens.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie und Elektrochemie.]

(Eingegangen am 12. Juli 1924.)

Die als „Oxydisilin“<sup>1)</sup> bezeichnete Verbindung  $\text{Si}_2\text{OH}_2$  hat, wie aus den Ergebnissen dieser Arbeit hervorgeht, die Bruttozusammensetzung  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_4$ . Die Strukturformel I hat sich hauptsächlich aus dem Verhalten des Oxydisilins gegenüber Halogenen ergeben. Auf Grund dieser Zusammensetzung wurde die Bezeichnung „Oxydisilin“ in die zutreffendere Siloxen abgeändert.

<sup>1)</sup> H. Kautsky, Z. a. Ch. 117, 209 [1921].



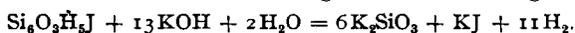
Die Umsetzungen des Siloxens mit den Halogenen beruhen darauf, daß im Siloxen Wasserstoffatome durch Halogene unter Bildung von Halogen-siloxenen und Halogenwasserstoff ersetzt werden. Demnach muß bei allen Halogen-siloxenen ein im wesentlichen gleichartiger Bau angenommen werden. Sie sind durch gemeinsame Eigenschaften und Reaktionen eng verknüpft. So sind sie gefärbt, und zwar um so intensiver, je höher der Halogen-Gehalt ist, von schwach grünlich bis gelb. Durch Wasser werden sie unter Halogenwasserstoff-Abspaltung hydrolysiert unter Bildung stark gefärbter Oxyverbindungen, die je nach Anzahl der Hydroxylgruppen gelb über orange, tiefrot und braunviolett bis schwarz sind. Starke Säuren, wie Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Essigsäure usw., wandeln diese Oxyverbindungen wieder in die hellgefärbten Halogen- bzw. in andere Säurederivate um. Gleiche Färbungen, wie die Oxyverbindungen, zeigen auch die Aminoverbindungen, die aus den Halogen-siloxenen durch Einwirkung von Ammoniak oder organischen Aminen entstehen.

Die mildeste Einwirkung eines Halogen-siloxens ist die von Jod, die zu einer Verbindung von der Bruttoformel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{J}$  führt.

#### Silicium- und Jod-Bestimmung<sup>2)</sup>.

Reine Substanz (in g).	0.4554	0.7564	0.6515	0.2263		
$\text{SiO}_2$ (in g)	0.4590	0.7506	0.6697	0.2253	Mittel	
Jod (in Millimol.)	1.301	2.107	1.930	0.662	Gef.	Ber.
% Si	47.30	46.57	48.24	46.73	47.21	48.52
% J	36.26	35.35	37.60	37.14	36.59	36.27
Si: J = 6:	1.026	1.015	1.043	1.063	6: 1.037	6: 1.0

#### Wasserstoff-Bestimmung nach der Gleichung:



Reine Substanz	$\text{H}_2$ gef.	$\text{H}_2$ ber.
84.6 mg	57.14 ccm	59.60 ccm
90.7 mg	62.88 ccm	63.90 ccm

Da in der Jodverbindung das Verhältnis von Si:J = 6:1 ist, sind also mindestens 6 Siliciumatome in 1 Mol. vorhanden. Beweiskräftig wird dieses Resultat besonders dadurch, daß man auf einem gänzlich anderen Reaktionswege durch Überleiten von trockenem Bromwasserstoff-Gas über Siloxen unter Freiwerden von Wasserstoff zu einer Verbindung der gleichen Art, zu einem sehr gut definierten Brom-siloxen der Zusammensetzung  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{Br}$  kommt<sup>3)</sup>. Bei beiden Reaktionen, bei der Jodierung mit Jodlösung, wie bei der Bromierung mit Bromwasserstoff, kann man aus der Art, wie diese verlaufen, sehen, daß diese Verbindungen ohne tieferen Eingriff in das Siloxen-Molekül nur durch Substitution von Wasserstoff aus diesem entstehen. Das Siloxen enthält demnach an Stelle des Jods oder Broms der halogenierten

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der Analysen und der benutzten Apparaturen findet sich in der Dissertation von G. Herzberg, Berlin 1924.

<sup>3)</sup> Aus einer noch unveröffentlichten Arbeit von Kautsky und Thiele.

Verbindungen ein Wasserstoffatom, und wir sehen daraus, daß auch das Siloxen-Molekül 6 Silicium-Atome enthalten muß. Dem Siloxen kommt somit die Formel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$  zu.

Daraus ergeben sich für die Jodierung und die Bromierung folgende Reaktionsgleichungen:

$$\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6 + \text{J}_2 = \text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{J} + \text{HJ},$$

$$\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2.$$

Durch Änderung der Bedingungen, unter welchen die Jodierung verläuft, kann man auch mehr als ein Wasserstoffatom im Siloxen ersetzen. Solche Änderungen sind Erhitzen mit der gewöhnlich zum Jodieren verwendeten Jod-Benzol-Lösung im Druckrohr oder die Verwendung anderer Lösungsmittel, wie Eisessig. In kochendem Jod-Eisessig oder im Schießrohr kann man jodsubstituierte Siloxene erhalten, die dem früher gefundenen Silicalbromid,  $\text{Si}_2\text{OHBr}^1$ , in ihren Reaktionen gleichartig sind. Besonders charakteristisch ist für beide Verbindungen das Auftreten einer intensiv roten Farbe bei der Hydrolyse. Das Silicalbromid entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff-Brom-Lösung in der Kälte auf Siloxen unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Die enge Beziehung dieser Bromverbindung zu der eben beschriebenen Jodverbindung läßt es als gegeben erscheinen, das Silicalbromid als ein Tribrom-siloxen der Formel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3\text{Br}_3$  aufzufassen.

Ausgehend von dem Tribrom-siloxen war es nun wichtig zu sehen, ob die restlichen 3 Wasserstoffatome auf gleiche Weise wie die übrigen durch Halogen ersetzbar sind, und wie nach Ersatz sämtlicher Wasserstoffatome des Siloxens eine weitere Einwirkung von Halogen die Eigenschaften der Verbindung verändert. Eine solche grundlegende Änderung der Eigenschaften war dann zu erwarten, da nach vollständiger Substitution des Wasserstoffes tiefere Eingriffe in das Molekül erfolgen müssen. Tribrom-siloxen läßt sich mit den gleichen Mitteln noch weiter bromieren, wie sie bei der Jodierung angewendet wurden: Erhitzen mit Bromlösung im Druckrohr oder Verwendung von kochender Brom-Eisessig-Lösung. War so viel Brom zugegeben, daß sich gerade Hexabrom-siloxen,  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{Br}_6$ , bilden konnte, so wurde alles Brom tatsächlich aufgenommen unter Entstehen einer stark gelben Verbindung, die beim Hydrolysieren eine intensiv schwarze Oxyverbindung ergab und auch sonst die charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen der Halogen-siloxene zeigte. Geringere Brommengen verursachten ebenfalls Bildung höher bromierter Siloxene, deren Hydrolysenprodukte violettrot bis dunkelviolettblau gefärbt waren. War die zugegebene Brommenge bei diesen Versuchen jedoch größer, als der Bildung der Hexabromverbindung entsprach, so wurde Brom noch weiter langsam aufgenommen; die Eigenschaften und Reaktionen der über Hexabrom-siloxen hinaus bromierten Verbindungen waren aber nun tatsächlich, wie erwartet, grundlegend geändert. Sie waren ungefärbt und zeigten auch keine Farbänderung mehr bei der auf Wasserzusatz eintretenden Hydrolyse. In dem Augenblick also, wo sämtlicher Wasserstoff des Siloxens ersetzt ist, kommen wir aus der gut definierten Gruppe der durch Wasserstoff-Substitution entstehenden Halogen-siloxene zu Verbindungen ganz anderer Art, was auf eine grundlegende Änderung der Konstitution schließen läßt.

Die Halogen-siloxene sind also ihren Eigenschaften und dem chemischen Verhalten nach eine eigene Klasse von Verbindungen, in denen der Bau des Siloxens erhalten bleibt. Wir sehen, daß die 6 Wasserstoffatome

am Siloxen gleichartig, und zwar an Siliciumatome gekettet sein müssen, was eindeutig aus der Art ihrer Umsetzungsfähigkeit hervorgeht. Im Siloxen wird demnach der Wasserstoff nur in Form der Si-H-Bindung vorhanden sein. Zur Entscheidung der Frage, in welcher Bindungsart der Sauerstoff im Siloxen-Molekül vorhanden ist, wurde dieses in der Weise abgebaut, daß sämtliche nicht mit Sauerstoff verbundenen Valenzen der im Siloxen vorhandenen Siliciumatome mit einwertigen Liganden abgesättigt wurden. Dies ist auf zwei Wegen möglich: nämlich durch erschöpfende Chlorierung und durch Einführung von Oxyalkylgruppen bei der Einwirkung von Alkohol unter dem katalytischen Einfluß von darin gelöstem Ammoniak. Im ersteren Fall erhält man neben nicht völlig abgebauten flüssigen Chlorverbindungen als Endprodukt Hexachlor-disiloxan,  $\text{Cl}_3\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{SiCl}_3$  (Sdp. 137.5°). Bei der Behandlung des Siloxens mit wasserfreiem methylalkoholischem Ammoniak entsteht Hexamethoxy-disiloxan,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

#### Analyse des Hexamethoxy-disiloxans.

Silicium wurde durch Überführen in  $\text{SiO}_2$  mit wäßrigem Ammoniak, Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung bestimmt.

	Si	C	H	O (ergänzt zu 100)
Gef. . . .	21.50	28.44	7.18	42.88
Ber. . . .	21.88	27.83	7.01	43.28

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.4134 g Sbst. in 24.162 g Benzol: Gefrierpunkts-  
Erniedrigung 0.3347°. Mol.-Gew.: Ber. 258.7. Gef. 260.8.

Da bei den beiden ganz verschiedenen Reaktionen, bei der erschöpfenden Chlorierung und der Methoxylierung, Verbindungen von gleichem Bau entstehen, die die Si·O·Si-Bindung enthalten, ist anzunehmen, daß der Sauerstoff in dieser Bindung schon im Siloxen vorhanden ist. Zudem kommen ja andere Bindungsweisen des Sauerstoffs kaum in Betracht, weder als Si·OH, da alle Wasserstoffatome des Siloxens an Silicium gebunden sind, noch als Si:O, da diese Bindung gewöhnlich unter Aufrichtung in die Si·O·Si-Bindung übergeht.

Es ist nun noch festzustellen, in welcher Art die 6 Siliciumatome im Siloxen untereinander verkettet sind. Von den 24 Valenzen der 6 Siliciumatome sind nur 12 durch Liganden abgesättigt, 12 bleiben zur gegenseitigen Verknüpfung übrig. Die Tatsache, daß das Hexaoxy-siloxen, welches keine SiH-Bindung mehr besitzt, mit Laugen stürmisch Wasserstoff entwickelt, zeigt das Vorhandensein von Si·Si-Bindungen an. Nur eine ringartige Verknüpfung der Siliciumatome trägt den gefundenen Tatsachen Rechnung und macht die Stabilität der Verbindung verständlich. In einer Siliciumkette müßte in diesem Falle zur gegenseitigen Absättigung der Siliciumvalenzen eine Si:Si-Bindung auftreten. Die Si·Si-Bindung ist schon deutlich ungesättigt und endotherm. Die Si:Si-Bindung, falls sie überhaupt existenzfähig wäre, müßte bei Reaktionen, z. B. beim Bromieren, unbedingt ihre Anwesenheit verraten, was, wie wir gesehen haben, niemals der Fall ist. Auch die Verteilung der Wasserstoffatome, die in einer Kettenformel nur sehr ungleichmäßig sein kann, ergibt bei einer Ringformel eine Verteilung, von je einem Wasserstoff auf ein Silicium, was nach der Bildungsreaktion des Siloxens aus Calciumsilicid und Salzsäure die nächstliegende Annahme ist.

Nach den Ergebnissen des vollständigen Abbaues des Siloxens müssen wir in diesem voneinander unabhängige Si·O·Si-Bindungen im Molekül

annehmen, die die festesten Bindungsstellen überhaupt im Siloxen sein werden. Aus allen diesen Erwägungen ergibt sich die schon eingangs angeführte Strukturformel (I) für das Siloxen. Nach der Stockschen Nomenklatur<sup>4)</sup> der Siliciumverbindungen müßte diese Verbindung eigentlich „Cyclohexasiltrioxen“ genannt werden, aber der Einfachheit halber wurde dieser Name in „Siloxen“ abgekürzt.

Die gefärbten wasserstoff-substituierten Siloxene enthalten also alle als besonderes Kennzeichen den Ring II. Dem Tribrom-siloxen kommt danach Formel III zu. Seine Umsetzung mit Ammoniak hat zur quantitativen Untersuchung des roten Triamino-siloxens ganz analoger Konstitution geführt, das gegen Luft und Feuchtigkeit noch weit empfindlicher als die Oxy- und Halogenderivate ist.

Analyse des Triamino-siloxens.

0.5685 g Sbst.:  $\text{SiO}_2$  0.7458 g,  $\text{NH}_3$  (in Millimol) 6.27.

	Si	$\text{NH}_2$	Si: $\text{NH}_2$
Gef. . .	61.59	17.69	6:3.04
Ber. . .	63.14	17.78	6:3

Veränderungen am Ring selbst zerstören den Farbcharakter. Auch die immer gleichzeitig vorhandene Fluorescenz- und Chemiluminescenz-Fähigkeit<sup>5)</sup> ist an die Anwesenheit des Ringes, der als Chromophor aufzufassen ist, geknüpft. Und ebenso, wie wir es aus der organischen Chemie kennen, wirken auch hier die Halogene als schwache, OH-,  $\text{NH}_2$ - und Alkylaminogruppen als starke Auxochrome bzw. Auxofluore. Zunehmende Anzahl solcher Gruppen bewirkt zunehmende Farbvertiefung (s. S. 1666) und Verschiebung der Emissionsbande nach dem roten Ende des Spektrums.

Es erscheint merkwürdig, daß die Umwandlungsreaktionen des Siloxens und seiner Derivate so vollständig quantitativ verlaufen, wenn man bedenkt, daß alle diese Verbindungen fest und weder flüchtig noch löslich sind. Man kann sie in der äußeren Form nicht voneinander unterscheiden, denn sämtliche Verbindungen sind pseudomorph nach dem ursprünglichen Ausgangsstoff, dem Calciumsilicid. Es sind äußerst feine Lamellen, die wie die Blätter eines Buches übereinandergeschichtet sind. Die Reaktionen verlaufen in diesen festen Stoffen so rasch und vollständig, daß z. B. die Bromierung des Siloxens gleich einer Titration vor sich geht, indem kleine zugesetzte Mengen Brom beim Schütteln augenblicklich verschwinden und erst beim Endpunkt der Reaktion eine dauernde Bromfärbung bestehen bleibt. Ebenso glatt gehen auch die meisten anderen Reaktionen vor sich. Die zugefügten Reagenzien gelangen demnach außerordentlich rasch an den Reaktionsort, und Reaktionsprodukte werden, wie die Erfahrung lehrt, sehr leicht durch Auswaschen wieder aus den Blättchen entfernt. Da die Umsetzungen quantitativ verlaufen, muß praktisch jedes Molekül der Verbindung zur Reaktion gelangen.

Wir haben es demnach mit einer besonderen Art von Stoffen zu tun, die neben einer großen mannigfaltigen Reaktionsfähigkeit eine außerordentlich feine Zerteilung der Materie haben, derart, daß sämtliche Moleküle, ähnlich wie in Lösungen, reagierenden Stoffen zugänglich sind, dabei aber heterogene

<sup>4)</sup> A. Stock, B. 50, [1917].

<sup>5)</sup> Kautsky und Zoher, Z. f. Phys. 9, 267 [1922]; Z. El. Ch. 29, 308 [1923]; Zoher und Kautsky, Naturwiss. 11 [1923].

Systeme bilden, die die Eigenschaften fester Grenzflächen haben. Damit steht auch im Einklang, daß diese Verbindungen Gase und gelöste Stoffe gut adsorbieren, und daß aus verd. Lösungen Metalle durch die reduzierende Wirkung der Siliciumverbindungen so fein verteilt in den Blättchen dieser ausgeschieden werden, daß die Farben der kolloiden Lösungen der Metalle zu beobachten sind.

Die Siloxen-Moleküle dürften nur in gewissen Richtungen fest zusammenhalten, und zwar in den Blättchen-Ebenen, was aus der Polarisation der Chemiluminescenz und Fluorescenz und aus dem Pleochroismus der gefärbten Verbindungen hervorgeht. Da die Reaktionen so rasch und quantitativ verlaufen, dürften die elementaren Blättchen nur wenige Molekülschichten dick sein. Fremdstoffe können nur zwischen den Blättchen eindringen. In der Richtung senkrecht zu diesen findet kein Eindringen statt. Man kann dies unter dem Mikroskop deutlich machen bei der Ausscheidung von Kupfer aus gelöstem Kupfersalz, die nur von der Peripherie der Blättchen her erfolgt. Ebenso geht auch die Auflösung des Kupfers mittels Säuren aus einem mit Kupfer durchgefärbten Siloxen-Teilchen von der Peripherie aus und schreitet entsprechend dem Eindringen der Säure nach der Mitte zu fort.

Die Fähigkeit fester Stoffe, durch chemische Reaktionen vollständig unter Beibehaltung der Form durch und durch verändert zu werden, kennen wir schon an anderen Beispielen, vor allem an den Zeolithen und Permutiten. Nach dem bekannten Beispiel der Permutite hat Freundlich<sup>6)</sup> Stoffe mit diesem besonderen Zerteilungsgrad Permutioide genannt. Von den Untersuchungen Kohlschüters<sup>7)</sup>, der sich besonders eingehend mit solchen Permutoiden beschäftigt hat, sei die der Graphitsäure hervorgehoben, da diese morphologisch eine derartig überraschende Ähnlichkeit mit dem Siloxen zeigt, daß Siloxen-Präparate unter dem Mikroskop oft nicht von Graphitsäure-Präparaten zu unterscheiden sind. Auf die Arbeiten von Ambronn<sup>8)</sup> und Herzog<sup>9)</sup>, die organische Permutioide untersuchten, sei noch besonders hingewiesen.

Wir danken Hrn. Prof. Freundlich für das rege Interesse, welches er der Arbeit entgegengebracht hat. Ebenso möchten wir für die uns zur Verfügung gestellten Geldmittel dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und auch den beiden Firmen Konsortium für elektrochemische Industrie, München, und Th. Goldschmidt, Essen, für das uns freundlichst zur Verfügung gestellte Calciumsilicid an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

<sup>6)</sup> H. Freundlich, Kolloidchemie und Biologie [1924], S. 11.

<sup>7)</sup> Kohlschütter, Z. a. Ch. **105**, 121 [1918].

<sup>8)</sup> Ambronn, Koll. Ztschr. **13**, 206 [1913].

<sup>9)</sup> R. O. Herzog und G. Lundberg, B. **57**, 329 [1924].