

Aus der Chemie fester Körper: Einiges zur Morphologie des Kohlenstoffs¹⁾.

Von Prof. Dr. V. KOHLSCHÜTTER, Bern.

(Eingeg. 11. Dez. 1925.)

1. Die folgenden Betrachtungen führen in die Chemie körperlicher Gebilde, insofern einige Beziehungen zwischen der Form fester Stoffe und chemischen Erscheinungen behandelt werden sollen. Wenn dabei als Tribut an den schwarzen genius loci und ausdrücklichem Wunsche gemäß besonders auf den Kohlenstoff Bezug genommen wird, so ist doch das, was von ihm zu sagen ist, größtenteils als Beispiel für auch sonst gültige Verhältnisse gedacht. Deswegen ist zuvor auch auf einige allgemeine Tatsachen hinzuweisen.

Der Begriff der Form, wie er hier gemeint ist, schließt den des Körperhaften ein, und dieses ist im Zusammenhalt einer größeren Stoffmasse, in der Art ihrer Abgegrenztheit gegen den Raum und ihrer inneren Aufteilung und strukturellen Gliederung zu sehen. Die Bedeutung der Form in diesem Sinne ist allen klar, die experimentell und technisch mit der Materie umgehen: nicht daß man überhaupt einen Stoff bekommt, ist vielfach das Wichtige, sondern daß man ihn erfaßbar und handhabungsfähig erzeugt, und oft ist es erst die Form, die einem Stoffe den Wert verleiht. Vollends stellen die Arbeit mit Naturprodukten, deren Erforschung und Nachbildung vor allem vor Formprobleme, denn die Natur vollzieht fast nur in Ausnahmefällen die chemische Bildung eines festen Stoffes, ohne ihm gleichzeitig eine spezifische Form zu geben, die ihrerseits wieder sein chemisches Verhalten beeinflusst.

2. Infolgedessen hat sich das Augenmerk zu richten einmal auf die Formung fester Produkte durch ihre Entstehungs- und Umwandlungsprozesse, sodann auf die Auswirkung der Form im Ablauf chemischer Vorgänge. — Ein bestimmter Bildungsvorgang liefert eine bestimmte „Bildungsform“, der nur durch ihn die Eigenart aufgeprägt wird. Die überraschende Reproduzierbarkeit der Bildungsformen bei gleichen Bedingungen, die Empfindlichkeit andererseits, mit der sie auf Abänderungen in letzteren reagieren, machen jene geradezu zu einem Bestandteil der Bildungsreaktion, so daß die genetischen Zusammenhänge das morphologisch Kennzeichnende werden und die Form erst in zweiter Linie als Ausdruck der Stoffnatur erscheint. Dementsprechend kann die gleiche Stoffart in Gestalt verschiedener Bildungsformen unterschiedliche chemische Individuen vortäuschen, wo solche sicher nicht vorliegen.

Die Behandlung dieser Tatsache in ihrer Gesamtheit würde ein sehr ausgedehnter Gegenstand sein, denn charakteristische Formungen sind beobachtbar, wenn der Stoff sich aus gasförmigen Systemen verdichtet, aus Schmelzen abscheidet, in Lösungen niedergeschlagen wird usw., Auswirkungen der Form aber, wenn der geformte Stoff mit Gasen und Flüssigkeiten umgesetzt, in festem Zustande Zersetzungen unterworfen wird, als Kontaksubstanz oder Adsorbens dient und anderes mehr. Die über die Form entscheidenden Vorgänge lassen

sich gruppieren nach den Ausgangszuständen, von denen aus es zur Stoffbildung kommt. Meistens handelt es sich daher um die Entstehung neuer Phasen, deren bekannte Gesetzmäßigkeiten dementsprechend zunächst die Erscheinungen beherrschen. So bestimmt bei den kristallinen Bildungen, wie den Erstarrungsprodukten von Schmelzen und den Kristallisationen aus Lösungen und Dämpfen das Verhältnis von Kernbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit weitgehend die Form des Körpers gemäß den besonders von Tammann klargelegten Beziehungen. Bei höher dispersen Gebilden, wie Niederschlägen und kolloiden Ausscheidungen, spielen Faktoren, die von Haber als „Ordnungs“- und „Häufungsgeschwindigkeit“ herausgehoben wurden, eine maßgebende Rolle. Es sind nicht ein für allemal bestimmte Größen, sondern sie hängen von der Stoffnatur und äußeren Umständen ab, aber ihre Einführung in die Betrachtung der Bildungsformen erweist sich als vorteilhaft, weil sie einen Teil der Ansatzpunkte für einzeln erfaßbare Bedingungen — wie die rein chemische Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur und Beschaffenheit des Mediums usw. — bezeichnen, deren Zusammenwirken den Bildungsvorgang charakterisiert und — kompliziert.

3. Die Betrachtung soll hier beschränkt werden auf einen bestimmten Typus von Prozessen: solche nämlich, bei denen von vornherein feste Stoffe an der Reaktion beteiligt sind und wiederum feste Stoffe als Produkt entstehen; oder — um es anders auszudrücken — bei denen die Reaktion im Gegensatz zu einer solchen, die sich im großen Raum abspielt und wo die reagierenden Stoffe in voller molekularer Aufteilung und Beweglichkeit auftreten, örtlich gebunden ist.

Derartige Reaktionen wurden „topochemische“ genannt, um sie zunächst rein klassifikatorisch gegenüber „Raumreaktionen“ abzugrenzen. Ihre Besonderheit liegt darin, daß die reagierende Materie in Gitteranordnungen oder anderen Verbänden, wie sie z. B. die Einheiten disperser Gebilde abgeben, festgelegt oder sonst — z. B. im Zustand von Adsorptionsschichten oder dergleichen — der vollen molekularen Beweglichkeit beraubt ist. Es leuchtet ein, daß hierbei andere Voraussetzungen für die Bildung eines festen Stoffes bestehen als bei Reaktionen im Raum.

4. Um die Art der in Frage kommenden Reaktionen und die Auswirkung, die die örtliche Festlegung des chemischen Prozesses auf seinen Verlauf und sein Ergebnis hat, zu zeigen, mögen einige Tatsachen aus der Chemie des elementaren Kohlenstoffs herausgegriffen werden, die ausgesprochen unter topochemische Gesichtspunkte zu stellen und die gegenseitige Bedingtheit chemischer und morphologischer Umstände zu veranschaulichen geeignet sind.

Bekanntlich haben Debye und Scherrer die Raumgitterstruktur des Graphits ermittelt und festgestellt, daß kein struktureller Unterschied zwischen Graphit und sog. „amorphen“ Kohlenstoffarten verschiedener Herkunft besteht außer im Entwicklungsgrade des Gitters. Dieses Ergebnis, das manchmal in der Zuspitzung ausgesprochen worden ist, daß amorpher Kohlenstoff nicht existiert, hat etwas aus dem Bewußtsein gedrängt, daß mit ihm nicht alle Verhältnisse aufgeklärt sind und die eigentlichen chemischen Fragen erst beginnen. Denn erstens stellt „Graphit“ mit seinen mannigfachen Ausbildungsweisen einen bestimmten

¹⁾ Eigenbericht über einen Vortrag in der Mitgliederversammlung des rheinisch-westfälischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker am 8. Okt. 1925 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.

Typus des schwarzen Kohlenstoffs dar, ebenso wie das, was als „amorpher Kohlenstoff“ ihm gegenübergestellt zu werden pflegt, ein Komplex mannigfaltiger und charakteristisch verschiedener Formen ist; und zweitens sagt der kristallchemische Konstitutionsbeweis nichts über die Bedingungen und den Mechanismus der Vorgänge aus, die die Kohlenstoffbildung auf die eine oder die andere Form lenken und die Variationen innerhalb derselben bedingen.

Ruff hat in seinem Vortrage über aktive Kohlen in Nürnberg, auf den zunächst nur an Hand des kurzen Versammlungsberichtes^{1a)} eingegangen werden kann, ausgeführt, daß nach seinen Untersuchungen der amorphe Kohlenstoff wieder als gleichberechtigte Modifikation neben Diamant und Graphit gesetzt werden müsse. Die Möglichkeit nicht völlig geordneter Zusammenlagerung von Kohlenstoffatomen ist von vornherein durchaus zuzugeben. Das besagt: Amorpher Kohlenstoff tritt nicht nur als hochdisperser Graphit auf, also derart, daß Kohlenstoffatome jeweils in kleiner Zahl, aber doch für eine gegebene Masse sämtlich gittermäßig geordnet sind, und die Unterschiede verschiedener Formen auf Ausdehnung und Art der Zusammenlagerung solcher Gitterbruchstücke zurückgehen, sondern es kann auch tatsächlich ungeordnete Atomhäufung bestehen. Ob dies genügt, den amorphen Kohlenstoff als eigene Phase aufzustellen, kann wohl diskutiert werden. Nach Ruff verursachen solche nicht an das Gitter angegliederte Atome durch ihre freien Restaffinitäten die Aktivität der Kohlen. Ist dem so, so würden die empirischen Bereitungsweisen der letzteren auf das Ziel gerichtet sein, die Gitterordnung nicht vollständig werden zu lassen oder sie wieder zu lockern. Es gilt dann, die Ursachen und Mittel dieser Behinderung und Lockerung festzulegen, und dies führt auf die Frage, wann die vollständige Ordnung erfolgt, und damit auf die Bildungsbedingungen von Graphit.

Diese Bedingungen werden durch das Debye-Scherrersche Strukturbild dahin umschrieben, daß erstens eine Verkettung von C-Atomen in Sechsringebenen eintreten, und zweitens eine Übereinanderlagerung und Verbindung solcher Ebenen durch die schwächeren vierten Valenzen herbeigeführt werden muß. Sie sind verwirklicht, wenn Kohlenstoff in örtlich gebundener Reaktion entsteht, wie sich durch eine Analyse der typischen graphitliefernden Vorgänge darlegen läßt²⁾.

In welcher Weise innerhalb der allgemeinen topochemischen Bedingungen Unterschiede in der Abscheidungsart auftreten und bestimmte Faktoren das Ergebnis beeinflussen, zeigt eine Kohlenstoffform, die vor langer Zeit von L u z i beschrieben, neuerdings von K. A. H o f m a n n und R ö c h l i n g³⁾ näher untersucht und unter dem Namen „Glanzkohlenstoff“ — (die Bezeichnung „Glanzkohlenstoff“ wird — einer von F r a n z F i s c h e r in der Diskussion gegebenen Anregung entsprechend — statt des von H o f m a n n gewählten Namens „Glanzkohle“ benutzt, da es sich um reinen Kohlenstoff handelt, während unter „Kohlen“ uneinheitliche Produkte verstanden werden) — als besondere Form des kristallinen Kohlenstoffs hingestellt wurde, nachdem auch der Vortragende schon früher das Wesentliche ihrer Bildungsbedingungen und Eigenschaften und ihr allgemeines Verhältnis zum Graphit diskutiert hatte.

Die Bildung des Glanzkohlenstoffs hat die Abscheidung aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen an glatten Flächen zur Voraussetzung und hängt nach H o f m a n n s

Untersuchungen auch von der Natur des Gases und der Temperatur ab. Die Wirkungsweise aller Umstände ist dahin zusammenfaßbar, daß sie das Verhältnis von Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeit regeln: die Abscheidungsgeschwindigkeit muß kleiner sein als die Ordnungsgeschwindigkeit, die von der Fläche bestimmt wird. Sind die Bedingungen geeignet abgestimmt, so entsteht der Glanzkohlenstoff als ein Produkt, das einzelne graphitische Eigenschaften aufweist, aber sich vom Graphit durch erhöhte chemische Widerstandsfähigkeit, geringeres Leitvermögen und größere Härte unterscheidet. Hieraus, sowie aus dem röntgenographischen Befund ist zu schließen, daß die vierte Valenz der Kohlenstoffatome sich stärker betätigt. Damit ist zugleich ein Hinweis auf den Mechanismus der Wirkung einer örtlichen Reaktionsbildung gegeben: Die Ordnung der auftretenden Stoffart wird an eine Fläche verlegt und bestimmte Valenzwirkungen werden unterstützt; chemische und morphologische Momente treten also ersichtlich in enge Beziehung.

5. Die Auswirkung topochemischer Bedingungen bei der Kohlenstoffabscheidung läßt sich auch in Reaktionen verfolgen, die zugleich einen eigenartigen Typus derartiger Vorgänge heraustreten lassen. Graphit geht durch geeignete Oxydationsmittel ohne Gestaltänderung in Graphitsäure über, die ihrerseits durch Reduktionsmittel wiederum ohne gestaltliche Veränderung in graphitischen Kohlenstoff verwandelt werden kann. Die Reaktion durchdringt also in beiden Fällen die Masse, ohne deren körperlichen Aufbau zu ändern. Graphitsäure wird nur aus graphitischem Kohlenstoff erhalten; die strukturelle Eigenart des letzteren ermöglicht also ihre Bildung, mit andern Worten, die Form des Ausgangsstoffes bedingt die chemische Entstehung einer bestimmten Substanz. — Von ihr aus wird Graphit erhalten, wenn die Kohlenstoffbildung in den flächenhaften, die ursprüngliche Form des Graphits bewahrenden Teilchen erfolgt, denn beim trockenen Erhitzen zerstäubt die Graphitsäure unter Gasabgabe zu einem hochdispersen Ruß, während dieselbe Reaktion unter nur gelindem Druck zu einem auch als Masse graphitische Eigenschaften zeigenden Produkt zurückführt⁴⁾.

Die Graphitsäure kann als Schulbeispiel einer Klasse von Körpern gelten, die Freundlich als „Permuttoide“ bezeichnet hat; ihre Bildung und Umwandlung sind „permuttoide Reaktionen“, die einen Spezialfall topochemischer Reaktionen darstellen, und ihre Eigenart liegt darin, daß die Moleküle des festen Körpers sämtlich für Reaktionen zugänglich sind und sich gewissermaßen an der inneren Oberfläche beteiligen. Das aber entspricht der Beschreibung, die an Hand chemischer Erfahrungen vom Wesen des Graphits und der Graphitsäure gegeben werden konnte. Ein besonders schönes Beispiel permutoider Reaktionen haben K a u t s k y und H e r z b e r g in den stofflichen Veränderungen beschrieben, denen das Siloxen ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) unterworfen werden kann⁵⁾. Auch sonst lassen sich topochemische Reaktionen dieses oder eines verwandten Typus schon in größerer Zahl anführen, z. B. die von H e r z o g verfolgten Vorgänge bei der Nitrierung und Mercerisierung der Cellulose⁶⁾ u. a.

An einem bereits früher in seiner Eigenart erkannten Beispiel⁷⁾ läßt sich das charakteristische Verhalten solcher Gebilde sichtbar vorführen. Festes basisches

^{1a)} Vgl. Z. ang. Ch. 38, 793 [1925].

²⁾ Vgl. Z. anorg. Ch. 105, 35 [1918].

³⁾ B. 56, 2071 [1923].

⁴⁾ Vgl. Z. anorg. Ch. 105, 121 [1918].

⁵⁾ Z. anorg. Ch. 147, 81 [1925].

⁶⁾ B. 57, 329 [1924].

⁷⁾ Z. anorg. Ch. 111, 193 [1920].

Kupfernitrat, das einen grünen, in dünnen Blättchen kristallisierenden Körper darstellt, geht mit Natronlauge, ohne seine Form und — wie die Aufnahme im polarisierten Licht zeigt — ohne sein optisches Verhalten merkbar zu ändern, in blaues Kupferhydroxyd über. Das Produkt ist nach chemischen Merkmalen hochdispers, doch so, daß seine Teilchen in bestimmter Orientierung gelagert sind. In dieser Form zeigt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nicht mehr die bekannte spontane Anhydrierbarkeit gefällten amorphen Hydroxyds. Es ist gewissermaßen eine „Graphitisierung“ eingetreten, und sonst sich auswirkende Affinitätskräfte sind festgelegt durch die besondere Gestalt des Stoffes.

6. Umsetzungen von kristallinen Stoffen zu anderen festen Körpern führen vielfach zu dispersen Produkten mit ungeordneter Lagerung der Teilchen. So wandeln sich Kupfervitriol- und Kupferschönitkristalle mit Natronlauge in Pseudomorphosen von Hydroxyd um, die ihrerseits allmählich in CuO übergehen. Die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung stuft sich nach dem Dispersitätsgrade ab, und dieser richtet sich nach dem Verteilungszustand, den die Kupferatome im ursprünglichen Kristall hatten: Die topochemischen Bildungsbedingungen, die mit der Lokalisierung der Reaktion im Raum des Kristalls gegeben sind, liefern Produkte bestimmter Dispersität und bestimmten chemischen Verhaltens. Man kann die beiden Arten von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das aus dem basischen Nitrat und das aus Vitriol oder Schönit, nach Bildung und Verhalten in eine Analogie setzen zum Kohlenstoff, der einerseits im festen carbidhaltigen Eisen als Temperkohle von höherer Reaktionsfähigkeit, andererseits (nach Wüst u. Goerens) aus dem Schmelzfluß unter Lokalisierung der Ausscheidung von Zementitkristallen als Graphit erhalten wird.

Die Umwandlung $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$ in einem Niederschlag aus Lösung, auf die zum Vergleich Bezug genommen wurde, veranschaulicht einen weiteren besonderen Fall topochemischer Reaktionen: solcher, die sich an kolloiden Mizellen abspielen. Auch sie stuft sich in ihrem Verlaufe ab nach der Bildungsform, die mit derselben Reaktion, nur durch Verschiebung von Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeit infolge verschieden schneller Erzeugung variierbar ist. — Den $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Mizellen des Niederschlags werden CuO -Teilchen „substituiert“, die in Verhalten und Form mit den ursprünglichen körperlichen Einheiten korrespondieren, so daß auch hier eine Verflechtung von Form und Reaktion feststellbar ist.

7. Gebilde von der Art des Graphits, der Graphitsäure, des „kristallinischen“ Kupferhydroxyds aus dem basischen Nitrat sind gekennzeichnet durch körperliche Geschlossenheit; sie sind zwar nicht mehr voll kristallin, aber ihre Dispersität ist gewissermaßen nur vorbereitet; ihre Substanz ist geordnet, aber auch im Innern noch zugänglich, und man kann sie mit Rinne^{*)} „parakristallin“ nennen. — Ihnen gegenüber stehen die wirklich dispersen Körper der pseudomorphen Umsetzungsprodukte und der Niederschläge, deren Form gekennzeichnet ist durch Art und Grad des Verteilungszustandes, d. h. die Größe und den Aufbau der Teilchen. — Die Stoffformung kann aber noch weiter zur „Organisation“ fortschreiten, d. h. zu einer Gliederung innerhalb der Bausteinteile des Ganzen: Verschiedene Teile der Einheiten können verschieden gestaltet sein und bei der Beteiligung an chemischen und andern Vorgängen verschiedene Funktionen haben. Derartige Gebilde lassen sich an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit untersuchen. Es wurde vor-

geschlagen, sie als „somatoide Bildungsformen“ zu bezeichnen^{*)}, um die abgegrenzte Körperlichkeit und ihre Abhängigkeit vom Bildungsprozeß zu betonen. Auch bei ihrer Entstehung wirken topochemische Umstände stark mit; Fremdstoffe, deren Anwesenheit beim Bildungsvorgang anscheinend wesentlich ist, sind auf bestimmte einzelne Stellen in den Körpern verteilt und einzelne Teile des Ganzen können verschieden reagieren, wie sich an Calciumcarbonat-Formen und gewissen Kupferverbindungen demonstrieren läßt.

Solche „organisierte“ Stoffformungen, bei denen Teile mit verschiedener Funktion unterscheidbar sind, scheinen nach Ruffs Untersuchungen auch bei den Kohlenstoffformen, die speziell den aktiven Kohlen zugrunde liegen, eine Rolle zu spielen: aktive und inaktive Kohlenstoffatome, von denen die einen noch freie Valenzkräfte betätigen können, die andern durch ihre Gitterbindung nicht, umschließen nach Ruff in dünnsten Schichten ultramikroskopische, aber auch mikroskopische und selbst makroskopische Hohlräume, und die Ausgestaltung des Ganzen hängt von den topochemischen Bedingungen der Kohlenstoffbildung ab.

Die Eigentümlichkeiten bestimmter Kohlenstoffformen werden verständlich bei Berücksichtigung dessen, was bei andern Stoffen beobachtet werden kann, und umgekehrt fällt von jenen Licht auf sonstige Fälle. Die Möglichkeit, die Verhältnisse bei zwei wesensverschiedenen Stoffen wie Kohlenstoff und dem hier speziell herangezogenen Kupferhydroxyd unter gleiche Gesichtspunkte zu stellen, zeigt die Berechtigung der Betrachtungsweise und daß es sich wirklich um eine Chemie körperlicher Gebilde handelt, die andere Methoden als die gewöhnliche Molekularchemie erfordert. Die Aussonderung der topochemischen Reaktionen als eines besonderen Typus aber erhält ihre allgemeine Bedeutung nicht zum mindesten dadurch, daß die Anwendung derselben eine der Hauptarbeitsweisen der Natur darstellt. [A. 243.]

Über kolloide Elektrolyte.

Von A. LOTTERMOSER, Dresden.

Vorgetragen vor dem Bezirksverein Dresden des Vereins deutscher Chemiker und der Dresdner Chemischen Gesellschaft.

(Eingeg. 14. Dez. 1925.)

Unter kolloiden Lösungen versteht man bekanntlich zwei- oder mehrphasige Systeme mit einer ungemein großen Grenzflächenentwicklung zwischen den Phasen. Diese große Grenzfläche kann nur dadurch zustande kommen, daß eine oder mehr Phasen sich in äußerst feiner Verteilung in einer anderen Phase befinden. Die verteilten Phasen bezeichnet man als die dispersen, die andere, welche diese allseitig umschließt und in sich zusammenhängend zu denken ist, als das Dispersionsmittel. Disperse Phasen und Dispersionsmittel können im allgemeinen alle möglichen Formarten besitzen.

Uns interessieren hier nur die Systeme mit flüssigem und zwar aus Wasser bestehendem Dispersionsmittel, und festen oder flüssigen dispersen Phasen, die man im engeren Sinne als kolloide Lösungen oder Hydrosole bezeichnet. Endlich muß noch erwähnt werden, daß es sogenannte hydrophobe Hydrosole gibt, in denen die dispersen Phasen gar nicht oder nur ganz wenig hydratisiert sind, und hydrophile Hydrosole, bei denen die dispersen Phasen stark hydratisiert sind, so daß man sie treffend oder wenigstens annäherungsweise verglichen hat mit zweiphasigen Systemen, bei denen eine Phase in der

^{*)} Naturw. 13, 690 [1925].

^{*)} Helv. chim. Acta 8, 457 [1925].