

Heterogene und topochemische Reaktionen.

Von Dr. H. W. KOHLSCHÜTTER.

(Eingeg. 26. September 1934.)

Nach einem im Frick Chemical Laboratory of Princeton University (N. J.) gehaltenen Vortrag.

Einleitung.

Wenn sich feste Stoffe an chemischen Reaktionen beteiligen, kann die Beschaffenheit ihrer Oberfläche oder ihre Aggregationsform wesentliche Einflüsse ausüben auf die Art des Ablaufs und auf die Eigenschaften der Endprodukte der Reaktionen. Diese Verhältnisse haben zu engen Beziehungen zwischen den bei der kinetischen Analyse heterogener Reaktionen und bei strukturellen Untersuchungen über disperse Stoffe gesammelten Erfahrungen geführt. Im folgenden werden einige Bemerkungen dazu gemacht.

Heterogene Reaktionen.

Trifft ein molekular zerteilter Stoff A auf einen festen Stoff B, dann können an dessen Oberfläche verschieden weitgehende Wechselwirkungen stattfinden.

1. A kann mit verhältnismäßig schwachen, etwa *van der Waalsschen* Kräften an B in einem durch Temperatur und Konzentration bestimmten Gleichgewicht festgelegt werden. In zahlreichen Fällen beschreiben dann Adsorptionsisothermen der allgemeinen Form

$$\sigma = k \cdot p^{1/n}) \text{ oder } \sigma = \frac{k' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} ^2)$$

die Abhängigkeit der Oberflächenbelegung (σ) von dem Druck oder der Konzentration (p) des Stoffes A und den für das Stoffpaar A und B charakteristischen Konstanten (k, k', n, b). Einen Anhalt über die zwischen A und B entstehenden Bindungsverhältnisse vermitteln die molaren Adsorptionswärmen (Q); diese ergeben sich unmittelbar aus calorimetrischen Messungen oder mittelbar aus den bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Adsorptionsisothermen für gleiche Oberflächenbelegung nach³⁾

$$\frac{d \ln p}{dT} = e^{-Q/RT}$$

In der Abhängigkeit der Größe Q von dem Grad der Oberflächenbelegung kommt zum Ausdruck, wie weit eine gegebene Oberfläche energetisch einheitlich oder uneinheitlich ist, d. h. in welchem Verhältnis energiereichere Bezirke auf ihr zu energieärmeren Bezirken stehen⁴⁾. Sind die Bedingungen zu Capillarkondensation gegeben, dann bietet sich grundsätzlich die weitere Möglichkeit, durch Adsorptionsversuche nicht nur die energetischen Verhältnisse an der Oberfläche, sondern auch die Hohlraumverhältnisse einer ganzen dispersen Phase abzutasten, da Capillarradien (r) und Dampfdruck (p) durch die Beziehung

$$r = \frac{2\sigma \cdot d_1}{d_2 \cdot p_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}}$$

verbunden sind. Die Anwendung dieser Beziehung ist allerdings auf Capillaren beschränkt, deren Durchmesser merklich größer sind als die Dimensionen der Flüssigkeitsmoleküle⁵⁾.

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie I, 153 [1930].

²⁾ I. Langmuir, Oberflächenchemie (Nobelvortrag 1932), diese Ztschr. 46, 719 [1933].

³⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie I, 178 [1930].

⁴⁾ H. S. Taylor, Trans. Faraday Soc. 28, 133 [1932].

⁵⁾ E. Hückel, Adsorption und Capillarkondensation (1928), S. 279. d_1 und d_2 Dichten der Flüssigkeiten und des Dampfes,

2. Der Stoff A kann an der Oberfläche von B nicht nur mit quantitativ, sondern auch qualitativ verschiedenen Kräften festgelegt werden⁶⁾. Je ähnlicher diese Kräfte denjenigen Kräften werden, die chemische Umsetzungen verursachen, um so ähnlicher muß der Adsorptionsvorgang dem Ablauf einer chemischen Reaktion werden. H. S. Taylor und andere haben diese Folgerungen experimentell ausgenützt und in Systemen wie MnO_2/H_2 , ZnO/H_2 usw. Gasadsorptionsgeschwindigkeiten analog chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen⁷⁾. Aus der Temperaturabhängigkeit (T_1, T_2) dieser Geschwindigkeiten (v_1, v_2) lassen sich nach

$$E = 2,303 \times 1,99 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log \frac{v_1}{v_2} ^8)$$

Aktivierungsenergien (E) für diese Art „aktivierter“ Adsorption berechnen. Solche E -Werte haben zunächst nur formale Bedeutung. Welchen Elementarprozessen sie entsprechen, ist noch nicht allgemein zu sagen. Aus den bisher bekannten Tatsachen aber ist abzuleiten, daß die durch verhältnismäßig hohe E -Werte ausgezeichneten Adsorptionsarten wesentlich verschieden von den durch niedere E -Werte ausgezeichneten sind. Die ersteren sind empfindlicher und spezifischer von der Natur der festen Oberfläche abhängig als die letzteren; ihre Adsorptionswärmen (Q)⁹⁾ erreichen die Größenordnung der Reaktionswärmen chemischer Umsetzungen. In jedem Einzelfall scheinbarer aktivierter Adsorption muß besonders geprüft werden, ob es sich dabei wirklich um einen reinen Oberflächenvorgang oder um Diffusions- und Lösungsvorgänge bzw. um eine Kombination solcher Vorgänge handelt¹⁰⁾. Scheiden die Möglichkeiten der Diffusion von A durch enge Poren von B und der homogenen Auflösung von A in B aus, dann ist das Reaktionsprodukt eines aktivierten Adsorptionsvorganges eine Oberflächenverbindung, deren Eigenschaften I. Langmuir im Zusammenhang mit seinen Versuchen über Wasserstoff- oder Sauerstoff-Filme auf Wolfram bzw. Kohlenstoff diskutiert hat¹¹⁾.

Dadurch, daß Adsorptionsvorgänge aller Arten Teilvorgänge solcher chemischen Umsetzungen sein können, die durch feste Stoffe katalysiert werden, führen Untersuchungen über heterogene Katalysen zu denselben allgemeinen Vorstellungen über die Natur fester Ober-

p_1 und p_2 Dampfdruck der freien Flüssigkeit bzw. der in den Capillaren kondensierten Flüssigkeit, σ Oberflächenspannung der Flüssigkeit. — Anwendungen: W. Bachmann, Z. anorg. allg. Chem. 79, 202 [1912]. J. McGavack, W. A. Patrik, J. Amer. chem. Soc. 42, 972 [1920].

⁶⁾ I. Langmuir, diese Ztschr. 46, 731 [1933].

⁷⁾ H. S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 53, 578 [1931]. MnO_2/H_2 : H. S. Taylor, A. T. Williamson, ebenda 53, 2168 [1931]. ZnO/H_2 : H. S. Taylor, C. O. Strother, ebenda 56, 586 [1934]. Fe/N_2 : P. H. Emmel, S. Brunauer, ebenda 56, 35 [1934].

⁸⁾ Explizite Form für $\frac{d \ln v}{dT} = e^{-E/RT}$

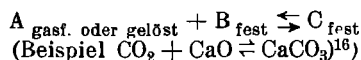
⁹⁾ Berechnet nach $\frac{d \ln p}{dT} = e^{-Q/RT}$

¹⁰⁾ J. Howard, Trans. Faraday Soc. 30, 278 [1934].

¹¹⁾ I. Langmuir, diese Ztschr. 46, 719 [1933].

flächen wie Untersuchungen über einfache Adsorption¹²⁾. Nachdem sich die energetische Uneinheitlichkeit fester Oberflächen ergeben hatte, wurden die Fragen nach der Entstehung und nach der Struktur der energetisch ausgezeichneten „aktiven“ Bezirke¹³⁾ auf den Oberflächen gestellt und zunächst theoretisch wie experimentell einige Beziehungen zwischen der Darstellungsart, der Vorbehandlung, den Atomabständen der festen Substanz und ihrer Oberflächenaktivität gefunden¹⁴⁾. Als die einfachste heterogene Reaktion muß die aktivierte Adsorption von Wasserstoff an festen Oberflächen (von Metallen oder Metalloxyden) angesehen werden. Der Ersatz des Wasserstoffs durch sein schwereres Isotop Deuterium gibt vermutlich die Möglichkeit einer weitgehenden Verfeinerung der kinetischen Analyse dieser und vieler anderer heterogener Reaktionen und damit einer weiter gehenden Aufklärung über die Beschaffenheit und die Funktionen fester Oberflächen¹⁵⁾.

3. Übertreffen die Kräfte, welche A an die Oberfläche von B binden, diejenigen Kräfte, welche zwischen den B-Atomen herrschen, dann findet nicht mehr nur eine Oberflächenverbindung statt, sondern es tritt eine richtige chemische Umsetzung ein unter vollständiger Auflösung der alten oder unter Bildung einer neuen festen Phase C. Die Bildungsgeschwindigkeit einer Oberflächenverbindung ist (für gleiche Temperatur- und Konzentrationsbedingungen) an einer und derselben Oberfläche beliebig oft reproduzierbar, weil sich die Struktur der Oberfläche dabei praktisch nicht ändert. Bei der chemischen Umsetzung ändert sich die Beschaffenheit der reagierenden Oberfläche mit dem Fortgang der Reaktion; Wiederholungen der Reaktion an derselben Substanzprobe ergeben andere Geschwindigkeiten. Die umfangreiche Literatur über Reaktionen vom Typ



läßt erkennen, wie kompliziert die Verhältnisse hier werden können. Sowohl bei kinetischen Messungen als auch bei Gleichgewichtsbestimmungen müssen die gesamte Vorgeschichte der festen Reaktionsteilnehmer, die Eigentümlichkeiten von Keimbildung, Keimwachstum, Gitterdurchbildung und ähnlichem berücksichtigt werden. Nur in besonders einfachen Fällen können Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ aufgestellt und experimentell geprüft werden, deren allgemeinste Form Ausdrücke für die Konzentration des Stoffes A über und an der reagierenden Oberfläche von B ($a-b$), für die durch die Elementarprozesse bedingten Reaktionswiderstände (W_R) und für die bei der Reaktion entstehenden Diffusionswiderstände (W_D) enthält:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-b)}{W_R + W_D}$$

W_R schließt z. B. die Einflüsse der Aktivierungs- und Auflockerungsenergien, W_D dagegen die Einflüsse der

Oberflächenentwicklung, der Teilchengröße, allgemein alle Einflüsse, die von der Aggregationsform der beteiligten festen Stoffe ausgehen und den Charakter der Diffusionsschichten mitbestimmen, ein¹⁷⁾.

Die unter 1., 2. und 3. erwähnten Typen von Vorgängen in heterogenen Systemen zeigen, daß beim Übergang von einfachen Oberflächenvorgängen zu vollständigen Umsetzungen an und in festen Phasen mehr und mehr zwei Arten einflußreicher Faktoren unterschieden werden müssen, die zuweilen als „Stoff-Faktoren“ und „Form-Faktoren“ bezeichnet wurden. Auch aus kinetischen Untersuchungen, deren Ziel die Aufklärung von Elementarprozessen oder die Gewinnung energetischer Daten für heterogene Systeme ist, ergibt sich, daß Stoff- und Form-Faktoren sich gegenseitig beeinflussen können.

Topochemische Reaktionen.

Naturgemäß haben sich die Erfahrungen über die chemische Bedeutung sogenannter Form-Faktoren nicht zuerst bei kinetischen, sondern bei präparativen Untersuchungen entwickelt. V. Kohlschütter hat diese Entwicklung wiederholt beschrieben¹⁸⁾ und an Hand experimenteller Befunde an verschiedenartigen anorganischen Substanzen Richtlinien für eine „allgemeine physikalisch-chemische Morphologie“ (die sich systematisch mit den Zusammenhängen zwischen Darstellungsbedingungen, Aggregationsform und chemischen Eigenschaften fester Stoffe befaßt) abgeleitet.

Das hierher gehörige, von vielen Seiten beigebrachte Material ist bis jetzt nur teilweise in der referierenden Literatur übersichtlich zusammengefaßt¹⁹⁾; es ist außerordentlich umfangreich und mannigfaltig. Drei einfache Beispiele können einen Einblick in die Art der Verhältnisse geben.

1. Bei der thermischen Zersetzung verschiedener kristallisierter Calciumverbindungen führt die Verdichtung von CaO aus den Raumgittern der ursprünglichen Verbindungen zu verschiedenen großen CaO-Kristalliten (Primärteilchen) und zu verschiedenen großen und verschiedenen festen Aggregaten derselben (Sekundärteilchen). Diese Unterschiede drücken sich unter anderem in denjenigen Zahlen aus, die für vergleichbare Verhältnisse angeben, welcher Teil gleicher Pulvervolumina der entsprechenden CaO-Präparate jeweils von CaO der Dichte 3,25 erfüllt ist:

CaO aus	Oxalat	Hydroxyd	Carbonat	Nitrat
	6,38	4,99	3,77	2,2

Die molekulare Struktur der Verbindung CaO ist in allen diesen Präparaten dieselbe. Es mögen Unterschiede der Gitterdurchbildung oder Habitusentwicklung in den CaO-Kristalliten vorliegen. Vor allem aber bedingt der gesamte Dispersitätscharakter der einzelnen Präparate, d. h. das Größen- und Festigkeitsverhältnis der Primär- zu den Sekundärteilchen in ihnen entscheidend ihr weiteres chemisches Verhalten beispielsweise bei der Hydratation und damit unter Umständen ihre praktische Verwendbarkeit zur Herstellung von gelartigem Calciumhydroxyd in Form von Kalkbrei.

¹⁷⁾ K. Fischbeck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 316 [1933].

¹⁸⁾ V. Kohlschütter, Naturwiss. 11, 665 [1923]; Kolloid-Z. 50, 1 [1930].

¹⁹⁾ W. Feitknecht, Topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. 21, Nr. 2 [1930]. K. Fischbeck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 253 [1933]; 40, 378 [1934].

¹²⁾ G. M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik (1931).

¹³⁾ H. S. Taylor, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 542 [1929].

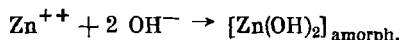
¹⁴⁾ I. Eckell, ebenda 39, 855 [1933]. A. Sherman, H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 54, 2661 [1932].

¹⁵⁾ J. Pace u. H. S. Taylor, J. physik. Chem. 2, 578 [1934]. H. W. Kohlschütter, Z. physik. Chem., Abt. A.

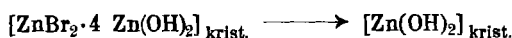
¹⁶⁾ G. F. Hüttig u. M. Lewinter, diese Ztschr. 41, 1034 [1928]. Ch. Slonim, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 479 [1930]. I. Zawadzki u. S. Bretsznajder, Z. physik. Chem., Abt. B 22, 60 [1931].

Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluß der Bildungsbedingungen eines festen Stoffes lediglich auf seine Dispersitätseigenschaften²⁰⁾.

2. Zinkhydroxyd entsteht bei der Fällung aus Zinksalzlösungen nach



gewöhnlich in gallertartiger, röntgenographisch amorph Form. In dieser kann es sich spontan zu kristallisiertem Zinkoxyd (unter Wasserabspaltung) oder zu kristallisiertem α - bzw. β -Zinkhydroxyd (unter Erhaltung der stöchiometrischen Zusammensetzung) umwandeln. Die Richtung dieser Umwandlung kann abhängen vom Chemismus der Fällungsreaktion, d. h. von der Art der gelösten Zinksalze und von der Alkalität der Lösungen, außerdem vom Grad der Verdichtung oder Orientierung, den der Niederschlag beim Dekantieren und Filtrieren durch mechanisches Zusammenpressen erleidet. Verdichtung und Orientierung bedingt Stabilisierung des Hydroxyds. Ein besonders weitgehend orientiertes und entsprechend stabilisiertes Hydroxyd wird unmittelbar durch Auslaugen von basischen Zinksalzen mit Wasser nach



erhalten. 5 kristallisierte Modifikationen der Verbindung $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sind außer durch ihre Kristallstruktur durch spezielle Bildungsbedingungen und typische Aggregationsformen charakterisierbar²¹⁾.

Die Chemie der Zinkhydroxyde veranschaulicht den Einfluß der Bildungsbedingungen fester Stoffe auf deren molekulare Struktur und Aggregationsform, gleichzeitig die Wechselwirkungen zwischen diesen.

3. Die Reaktion von kristallisiertem Calciumsilicid mit Salzsäure führt zu Siloxen. Aus dem Verlauf dieser Reaktion und den Eigenschaften des Reaktionsproduktes ist zu folgern, daß die Oberflächenentwicklung der molekularen, beidseitig leicht zugänglichen Siloxenlamellen im wesentlichen durch die erhaltenen Silicium-6-Ring-Ebenen des Calciumsilicids bestimmt wird, und daß infolgedessen die molare Oberfläche des Siloxens ($\text{Si}_6\text{O}_8\text{H}_6 = 222,4$) aus den Gitterkonstanten des Calciumsilicids zu berechnen ist. Durch den speziellen Reaktionsmechanismus wird diese molare Oberfläche weitgehend unabhängig von Variationen der Darstellungsbedingungen; sie beträgt in jedem Fall $929\,300 \text{ m}^2$ ²²⁾.

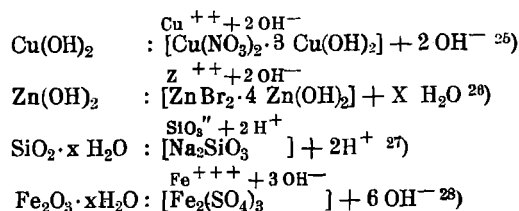
Die Gewinnung von Siloxen veranschaulicht im Extrem, wie chemische Reaktionen an oder in kristallisierten Phasen durch Gitterkräfte gelenkt und wie weitgehend bei Umsetzungen fester Stoffe zu neuen festen Stoffen spezielle Strukturverhältnisse vom Ausgangs- auf das Endprodukt übertragen werden können.

Jedem dieser drei Beispiele ist eine große Zahl analoger Beispiele mit entsprechenden Übergängen und Kombinationen zuzuordnen. Man erkennt, wenn man dieses tut, daß Reaktionen vom Typ $A_{\text{fest}} \rightarrow B_{\text{fest}}$ zu besonderen strukturellen Eigenschaften fester Stoffe im Bereich molekularer bis mikroskopisch erkennbarer Dimensionen führen können und daß in der Anwendung solcher Reaktionen sehr oft präparative Möglichkeiten zur Abstufung von Eigenschaften fester Stoffe

gegeben sind, die einfache Fällungsreaktionen aus Lösungen oder gasförmigen Medien nicht bieten. Für die Summe derjenigen physikalischen und chemischen Faktoren, welche solche Besonderheiten chemischer Umsetzungen an der Oberfläche oder im Raum fester (kristallisierter oder amorph, kompakter oder disperser) Stoffe bedingen, ist die Bezeichnung „topochemische Reaktionsbedingungen“ üblich geworden²³⁾.

Aus der Entstehung dieser Bezeichnung folgt, daß sie in erster Linie ein terminus technicus des präparativ eingestellten Chemikers war, und daß sich der Begriff „topochemische Reaktion“ nicht mit dem Begriff „heterogene Reaktion“ deckt, was gelegentlich vermutet wurde. Der letztere wird immer dann gebraucht, wenn lediglich von verschiedenen Phasen in reagierenden Systemen und von Oberflächen als bloßen Phasengrenzen, nicht aber von der Lokalisierung chemischer Reaktionen auf abgrenzbare Bezirke in diesen Phasen oder an diesen Phasengrenzen die Rede ist. Sobald bei der kinetischen Analyse heterogener Reaktionen verschieden aktive Bezirke fester Stoffe mit in Betracht gezogen werden, ist die Anwendung des Begriffs „topochemische (d. h. ortsbedingte) Reaktion“ auch in diesem Zusammenhang sinngemäß²⁴⁾.

Viele Systeme, in denen sich typische topochemische Umsetzungen abspielen, enthalten verschiedenartig disperse Stoffe oder Stoffe mit komplizierteren Aggregationsformen, als etwa Einkristalle sie darstellen. Für die Aufklärung des Verlaufs der Reaktionen und für die zweckmäßige Beschreibung der Reaktionsträger genügen einfache Messungen des zeitlichen Umsatzes, einfache Angaben von Teilchengrößen, einfache Kristallvermessungen oder Kristallhabitusbetrachtungen im allgemeinen nicht. Für jeden Einzelfall muß die komplizierte Kinetik der Umsetzung soweit wie möglich analysiert werden; indem das angestrebt wird, können solche Untersuchungen, die von präparativen oder strukturellen Gesichtspunkten ausgehen, unter Umständen Beiträge liefern zu den weiterreichenden kinetischen Untersuchungen, deren eigentliches Ziel die Aufklärung von Elementarprozessen ist. Außerdem erfordert die Erkennung der charakteristischen Strukturelemente und ihrer chemischen Funktionen die gleichzeitige Anwendung reaktionskinetischer und struktureller Methoden, zuweilen die Entwicklung neuer Begriffe. Zur Illustration sind in der folgenden Tabelle noch einmal vier ähnliche Verbindungen aufgeführt, die sowohl durch Fällungsreaktionen als auch durch Umsetzungen fester Stoffe erhalten werden können und die in bezug auf einige durch die Darstellungsart bedingte Unterschiede untersucht worden sind:



²³⁾ V. Kohlschütter, Kolloid-Z. 42, 254 [1927]; Helv. chim. Acta 12, 512 [1929]. Vgl. Kolloid-Z. 68, Heft 2 [1934].

²⁴⁾ G. M. Schwab u. E. Pietsch, Z. physik. Chem., Abt. B 1, 385 [1928]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 135 [1929].

²⁵⁾ V. Kohlschütter u. T. Labanukrom, Kolloidchem. Beih. 29, 108 [1929]. ²⁶⁾ W. Feitknecht, Helv. chim. Acta 13, 314 [1930].

²⁷⁾ R. Schwarz u. E. Menner, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1477 [1924]; 58, 73 [1925].

²⁸⁾ H. W. Kohlschütter, L. Sprenger u. H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. 213, 189 [1933].

²⁰⁾ V. Kohlschütter u. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta 6, 337 [1923]. ²¹⁾ W. Feitknecht, ebenda 13, 314 [1930].

²²⁾ H. Kautsky u. E. Gaubatz, Z. anorg. allg. Chem. 191, 387 [1930].

Zunächst interessiert nur das Gemeinsame an diesen Beispielen, das darin besteht, daß die topochemischen Reaktionsbedingungen tatsächlich merkbare Unterschiede im Verhalten der Verbindungen gegenüber den Fällungsprodukten bewirken; es handelt sich dabei um Unterschiede der Stabilität, der Oberflächenaktivität, des Ordnungs- und Dispersitätsgrades usw. An diese allgemeine Feststellung knüpft sich dann die Frage nach den tieferen Ursachen dieser Unterschiede, d. h. nach dem speziellen Reaktionsmechanismus und nach den einzelnen verantwortlichen Strukturelementen. Die Beantwortung dieser Fragen kann von Fall zu Fall verschieden sein; sie erfordert außer der chemischen Bestimmung der Zusammensetzung und der reaktionsfähigen Gruppen die Bestimmung von Ordnungs- und Dispersitätsgraden mit röntgenographischen und kolloidchemischen Methoden, die Bestimmung von Capillarität und Oberflächenbeschaffenheit mit Adsorptionsmethoden, schließlich auch die Diskussion von Bezeichnungen wie „kompakt-disperse Stoffe“, „permutoide Strukturen“ usw.

Folgerungen.

1. Die Anwendung der Bezeichnungen „heterogene“ und „topochemische“ Reaktionen konnte ursprünglich als bis zu einem gewissen Grad charakteristisch für zwei verschiedene Forschungsrichtungen angesehen werden. Die eine ging von vornehmlich phasentheoretischen oder reaktionskinetischen, die andere von vornehmlich präparativen oder strukturellen Fragestellungen aus. Mit der Entwicklung der kinetischen Analyse heterogener Reaktionen und der strukturellen Untersuchung fester disperser Stoffe ist in diesen beiden Forschungsrichtungen allmählich eine Reihe sehr ähnlicher Fragestellungen entstanden. Auf der einen Seite wurde zuerst nach den Ursachen für die spezifischen Einflüsse fester Oberflächen auf den Ablauf heterogener Reaktionen, damit nach der strukturellen Beschaffenheit der aktiven Oberflächen und zwangsläufig weiter nach der strukturellen Beschaffenheit der gesamten festen Phase, die durch diese Oberflächen begrenzt ist und welche die Natur der Oberflächen bestimmt, gefragt. Auf der anderen Seite wurde zuerst gefragt nach den Ursachen für den Einfluß der Darstellungsbedingungen auf die strukturelle Beschaffenheit einer festen Substanz, weiter nach den spezifischen chemischen Funktionen ihrer ver-

schiedenartigen Strukturelemente und damit auch nach den chemischen Eigenschaften ihrer Oberfläche. Die ähnlichen Fragestellungen haben die Anwendung ähnlicher Methoden und die Einführung ähnlicher Begriffe zur Folge gehabt²⁹⁾.

2. Reaktionskinetische und strukturelle Untersuchungen an festen Substanzen ergeben, daß das spezifische chemische Verhalten derselben außer durch ihre molekulare formelmäßig beschreibbare Struktur durch andere charakteristische Strukturelemente im Bereich molekularer bis mikroskopisch erkennbarer Dimensionen wesentlich mit bestimmt werden kann, d. h. durch Eigenschaften, auf die sich allgemeine Bezeichnungen wie Gitterdurchbildung, Hohlraumvolumina, Dispersitätsgrad und Dispersitätscharakter, Ordnungsgrad, Aggregationsform oder speziellere Bezeichnungen wie Micellstruktur, Kristallitenentwicklung, Somatoidbildung usw. beziehen. Die Erkennung und die Definierung aller chemisch wirksamen Strukturelemente, ihrer Entstehung und ihrer Abhängigkeit voneinander ist der Gegenstand chemischer Strukturlehre. Für die Förderung einer so weitreichenden Strukturlehre scheinen gegenwärtig nicht nur die Entwicklung experimenteller Methoden, sondern auch begriffliche Entwicklungen an Hand systematischer Zusammenstellungen unserer bisherigen Erfahrungen über die Reaktionsweisen fester Stoffe notwendig.

3. Unter den neueren experimentellen Methoden, die zur Aufklärung der Reaktions- und Strukturverhältnisse bei festen, kristallisiert dispersen oder amorph dispersen Stoffen beitragen können, kommt der Anwendung aktivierter Adsorptionsvorgänge Bedeutung zu. Aktivierte Adsorption gehört zu den einfachsten Typen von Oberflächenreaktionen, durch welche spezifische chemische Eigenschaften fester Oberflächen grundsätzlich weitergehend als durch katalysierte Umsetzungen oder physikalische Adsorption abzutasten sind. Ihr Studium ist freilich zunächst auf bestimmte Stoffsysteme beschränkt, es verspricht jedoch außer kinetisch wichtigen Aussagen auch Aussagen über Struktureigenschaften fester Stoffe, die verallgemeinert werden können. [A. 118.]

²⁹⁾ G. F. Hüttig, Methoden und Ergebnisse der Strukturbestimmung von aktiven Zinkoxyden, Kolloidchem. Beih. 39, 277 [1924]. Vgl. besonders die Abschnitte 1 (S. 277) und 15 (S. 324).

Die Vorgänge bei der Einwirkung von Halogenen auf Wolle.

Von Dr.-Ing. Hugo vom Hove,

Chemische Anstalt der Universität Basel, Abteilung für anorganische Chemie.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textil-Industrie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 25. Mai 1934. (Eingeg. 27. April 1934.)

Über die Einwirkung von Chlor auf Wolle besteht eine umfangreiche Literatur. Auch die Einwirkung von Brom und Jod ist schon frühzeitig untersucht worden (1). Trotzdem sind die sich abspielenden chemischen Vorgänge — Oxydations- und Substitutionsvorgänge — bis heute noch nicht exakt klargestellt worden.

Halogeneinwirkung bei völligem Ausschluß von Wasser.

Bringt man Wolle, die bei höherer Temperatur über P_2O_5 im Vakuum getrocknet worden ist, in eine Atmosphäre von über H_2SO_4 getrocknetem Chlor, Brom oder Jod, so bleibt die Wolle mehrere Tage farblos und adsorbiert kein Halogen. Es tritt jedoch Substitution durch Chlor und Brom ein, und zwar am Tyrosin (s. w. u.). Nach 6—8 Tagen zeigt sich ein deutliches Überhandnehmen der Adsorption, das adsorbierte Halo-

gen wird jedoch durch Evakuieren teilweise wieder entfernt.

Halogeneinwirkung bei Gegenwart von wenig Wasser.

Die handelsüblichen Halogene mit geringem Wassergehalt werden von völlig trockener Wolle in kurzer Zeit mit ihrer charakteristischen Farbe aufgenommen: Chlor blaßgelb, Brom orange, Jod braun. Die Aufnahme der Halogene erfolgt also nur in Form der unterhalogenigen Säuren oder ihrer Salze über die Halogenaminstufe. Da bei der Reaktion: $R-NH_2 + HOCl \rightarrow R-NHCl + H_2O$ Wasser entsteht, wirken Spuren Wasser als Kontaksubstanz für diese sichtbare Adsorption und Reaktion der Halogene (vgl. auch die Kurven VI, VII, VIII und IX in Abb. 1). Die Stufe der Adsorption bzw. Halogenaminbildung läßt sich z. B. durch Einschmelzen einer getrock-