

Über die Entwicklung der Topochemie

Zur Erinnerung an V. Kohlschütter

Professor Dr. Volkmar Kohlschütter ist am 10. September 1938 in Bern gestorben. Im Auftrag dieser Zeitschrift wird im folgenden ein Bericht über die Entwicklung desjenigen Gebietes gegeben, das durch seine wissenschaftliche Arbeit wesentlich mitbestimmt wurde. — V. Kohlschütter wurde 1874 in Forchheim i. Erzgebirge geboren. Er studierte mit Ausnahme seines ersten Semesters in München, übernahm 1902 im Auftrage J. Thieles die Leitung der Anorganischen Abteilung in dem Chemischen Institut der Universität Straßburg und kam 1909 als ordentlicher Professor für Chemie an die Universität Bern. Seine Tätigkeit in Bern war lediglich durch die Kriegsjahre unterbrochen. Trotzdem er wiederholt die Möglichkeit, ganz wieder nach Deutschland zurückzukehren, ausschlug, war er stets aufs engste mit seinen deutschen Fachkollegen verbunden. Er hat bis zuletzt die Verpflichtungen gegenüber seinem Gastlande und gegenüber seiner Heimat aufs glücklichste vereint.

Redaktion der „Angewandten Chemie“.

I. Die Form der Stoffe im chemischen Vorgang.

In seinem großen Lehrbuch „Allgemeine Chemie“ bezeichnete Wilhelm Ostwald als den Gegenstand der Chemie die homogenen Stoffe¹⁾. Er erläuterte diese Definition durch die Sätze: „In der Chemie werden solche Körper als gleich angesehen, deren Eigenschaften, abgesehen von der willkürlichen Menge und Form, vollkommen übereinstimmen. Damit aber zwei Körper in diesem Sinne gleich sind, ist erforderlich, daß an jedem dieser Körper alle Teile untereinander es gleichfalls in derselben Weise sind. Wenn man keine Rücksicht auf Menge und Form nimmt, so nennt man die Körper Stoffe.“ Diese Sätze gaben die allgemeine Auffassung jener — heute als klassisch bezeichneten — Zeit wieder, in welcher das besondere chemische Verhalten fester Stoffe nur vereinzelt in Betracht gezogen wurde. Vielfach faßte man damals den festen Zustand der Stoffe nur als eine Art Vorratsgefäß auf, aus dem die Träger der stofflichen Eigenschaften als Einzelbestandteile, z. B. als Moleküle, nach Bedarf zur Aufklärung ihrer Konstitution entnommen werden konnten. In der formelmäßigen Beschreibung der stofflichen Eigenschaften erschien der Zustand der Stoffe nicht mehr.

Je mehr das chemische Verhalten fester Stoffe untersucht werden mußte, um so mehr drängte sich die Notwendigkeit auf, auch die Form mit in die Beschreibung der Stoffe einzubeziehen.

Die Kennzeichen einer Form sind:

1. Die Aufteilung des Stoffes in makroskopisch, mikroskopisch oder ultramikroskopisch abgrenzbare Teile.
2. Die Zusammenfassung der abgrenzbaren Teile zu zusammenhängenden Strukturen.
3. Das Verhältnis der Aufteilung in abgrenzbare Teile einerseits zu der Zusammenfassung der Teile in zusammenhängenden Strukturen andererseits, d. h. die Art der Raumfüllung des Stoffes.

In dieser Definition ist der kolloid-disperse Zustand der Stoffe, welcher seit Th. Graham ganz besonders beachtet wurde, eingeschlossen. Er erscheint im Rahmen dieser allgemeinen Auffassung als eine wichtige Gruppe unter anderen Gruppen natürlicher Formen.

Die natürlichen Formen der Stoffe sind die Folge der physikalischen und chemischen Bedingungen bei der Bildung der Stoffe. Sie werden bestimmt durch die Kinetik molekulärer Vorgänge, durch Keimbildung und Keimwachstum in neu sich bildenden Phasen, durch Diffusionsvorgänge u. s. f. Sie lassen sich einordnen zwischen zwei extreme,

¹⁾ 1. Auflage 1885. Die in den zitierten Sätzen durch Sperrdruck hervorgehobenen Stellen sind im Original nicht gesperrt gedruckt.

energetisch ausgezeichnete Zustände: zwischen den gasförmigen Zustand und den Zustand eines regelmäßig ausgebildeten Einkristalls. Ihre Bedeutung liegt darin, daß sie den körperlichen Ausdruck einer stofflichen Entwicklung darstellen.

Diese allgemeinen Erfahrungen sind heute geläufig und vielerorts selbstverständlich. Ursprünglich mußten sie dem Chemiker durch einige drastische Beispiele nahegebracht werden. Zu solchen Beispielen gehörten (1912) die Formen des elementaren Silbers²⁾.

Durch Reduktionsvorgänge entstand ein und derselbe Stoff, Silbermetall,

1. in frei gegeneinander beweglichen Teilchen kolloider Dimensionen bei der Reduktion gelöster Silberverbindungen als Silber-Sol,

2. in dünnsten Schichten, die gleichzeitig die Merkmale eines hochdispersen und eines zusammenhängenden Metalls aufwiesen, als Silber-Spiegel,

3. in Niederschlägen mit Übergängen von Teilchen kolloider Dimensionen zu mikroskopischen Kristallaggregaten bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen als Elektrolyt-Silber,

4. in zusammenhängenden aber gleichzeitig dispersen Metallinassen von sehr verschiedener Lockerheit bei der Reduktion fester Silberverbindungen,

5. in zentimeterlangen dünnen Fäden bei der Reduktion von festem Silbersulfid durch Wasserstoff als Haar-Silber.

Alle diese Vorgänge ließen sich summarisch durch das Schema $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ beschreiben. Die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen den einzelnen Abscheidungsbedingungen des Silbers und seinen Formen zeigte jedoch, daß ein ganz verschiedenartiges Zusammenwirken von Teilvorgängen für die verschiedenen Formen verantwortlich war. Wie speziell allein schon die stofflichen Voraussetzungen für das Zustandekommen einer bestimmten Formart sein konnten, wurde besonders anschaulich beim Silber-Spiegel:

1. Die Reduktion gelöster Silberverbindungen mußte über Silberoxyd durch besonders langsam wirkende Reduktionsmittel vollzogen werden.

2. Die Reduktionsmittel mußten oberflächenaktiv sein, an den Gefäßwänden adsorbiert werden und dadurch den Hauptteil des Reduktionsvorganges in die Grenzflächenzone der Gefäßwand verlegen.

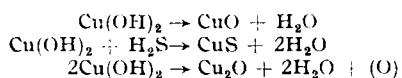
3. Die Oxydationsprodukte der Reduktionsmittel mußten sich zwischen die in der Grenzflächenzone wachsenden Silberkeime lagern und als kolloide Störsubstanz die Teilchenvergrößerung des Metalls hindern.

(Es wurde von einem „uhrwerkartigen Ineinandergreifen“ verschiedenartiger Vorgänge gesprochen.)

²⁾ V. Kohlschütter, E. Fischmann, Liebigs Ann. Chem. 387, 86 [1911]; V. Kohlschütter, E. Eydmann, ebenda 390, 340 [1912], 398, 1 [1913].

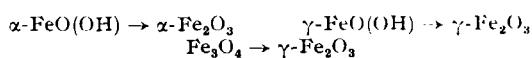
Mit der Erfahrung, daß natürliche Formen fester Stoffe die Endprodukte chemischer Vorgänge sind, war die Erfahrung zwangsläufig verbunden, daß die Formen fester Stoffe als Ausgangsprodukte den Ablauf chemischer Umsetzungen und die Eigenschaften der Umsetzungsprodukte beeinflussen können.

Einer der dazu gehörenden Modellversuche bestand in der Umsetzung verschieden disperter Kupferhydroxyd-präparate³⁾. Elektrolytisch wurden nach $\text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ Niederschläge mit systematisch abgestufter Dispersität hergestellt und nach



umgesetzt. Die Unterschiede der Dispersität der Hydroxydniederschläge wurden in den Niederschlägen der Umsetzungsprodukte wiedergefunden. Außerdem war die Geschwindigkeit der spontanen Entwässerung des Hydroxyds bei 20° abhängig von seiner Dispersität. In einem besonders dichten (vermutlich orientierten) Kupferhydroxyd, das durch Umsetzung eines kristallisierten basischen Kupfernitrats nach $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2] + 2\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Cu}(\text{OH})_2$ hergestellt worden war, blieb die Wasserabspaltung bei 20° aus⁴⁾.

In der Folgezeit sind derartige Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit und Verteilungszustand fester Ausgangsstoffe einerseits und Reaktionsfähigkeit und Verteilungszustand fester Umsetzungsprodukte andererseits immer eingehender untersucht worden. Sie wurden besonders für die Chemie fester Katalysatoren wichtig. R. Fricke zeigte an „aktiven“ Oxyden, d. h. an Oxyden, deren Energieinhalt gegenüber dem Energieinhalt grobkristalliner Präparate erhöht ist, daß sich die Abstufungen des Energieinhaltes und der röntgenographisch feststellbaren Teilchengröße von den Ausgangs- auf die Endprodukte übertragen⁵⁾. Dies galt z. B. für die Systeme:



Bei der Oxydation von feinteiligem Fe_3O_4 zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ blieb die durchschnittliche Größe der Kristallite praktisch gleich. Dies war leicht verständlich. Fe_3O_4 konnte ohne wesentliche Änderung seiner Kristallstruktur Sauerstoff bis zur Zusammensetzung Fe_2O_3 aufnehmen. — Der Mechanismus der Phasenbildung bei der Entstehung fester Stoffe im Raum andersartig kristallisierter Ausgangsstoffe ist heute noch nicht ganz übersichtlich.

Die Strukturaufklärung disperter Reaktionsprodukte besteht nicht allein in der Größenbestimmung der kleinsten zusammenhängend kristallisierten Teilchen, sondern auch in der Bestimmung der Zusammenfassung dieser Teilchen (Primärteilchen) zu Aggregaten (Sekundärteilchen). Eine Bereicherung der dazu brauchbaren Methoden hat u. a. die Anwendung radioaktiver Methoden gebracht:

1. Die Emaniermethode⁶⁾ (Einbau radioaktiver Stoffe in disperse Substanz und Messung der austretenden radioaktiven Zerfallsprodukte),

2. Die Eindringmethode⁷⁾ (Diffusion von Emanation in feine und feinste Poren disperter Substanz und Messung der übrigbleibenden Emanation).

³⁾ V. Kohlschütter, Sedelinowitsch, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 30 [1923].

⁴⁾ V. Kohlschütter, T. Labanukron, Kolloidchem. Beih. **24**, 80 [1929].

⁵⁾ R. Fricke, diese Ztschr. **51**, 863 [1938]; Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 138 [1937].

⁶⁾ O. Hahn u. Mitarbeiter; O. Hahn, V. Senftner, Z. physik. Chem. Abt. A. **170** 191 [1934].

⁷⁾ G. Graue, N. Riehl, diese Ztschr. **52**, 112 [1939].

2. Topochemische Reaktionen.

Der Versuch, die Entstehung natürlicher Formen von festen Stoffen als eine Summe von bekannten physikalischen und chemischen Einzelfaktoren zu beschreiben, war anfangs schwer. In vielen Fällen erwies er sich als grundsätzlich falsch. Die Formen kamen durch ein kompliziertes Zusammenwirken von Einzelfaktoren zustande. Dieses Zusammenwirken mußte aufgeklärt und zweckmäßig beschrieben werden. Dazu faßte V. Kohlschütter zunächst Gruppen von Einzelfaktoren zusammen, die als ganze Gruppen deutlich unterscheidbare Formeffekte hervorriefen. Schon das Beispiel der Silberformen hatte gezeigt, daß die Abscheidung eines festen Stoffes im freien Raum eines flüssigen Mediums (Beispiel 1) zu wesentlich andersartigen Formen als die Abscheidung in Grenzflächenzonen fester Stoffe (Beispiele 2—5) führte. Die daraus sich ergebende Unterscheidung von „Raum-Reaktionen“ und „ortsgebundenen Reaktionen“ traf in zahlreichen Stoffsystemen immer wieder wesentliche Merkmale. Da die ortsgebundenen Reaktionen besonders ausgesprochene Formeffekte bei ihren Reaktionsprodukten hervorriefen, wurde für sie die betonte Bezeichnung topochemische Reaktionen⁸⁾ eingeführt.

Die Wirkung des Begriffes Topochemie war überraschend. Er wurde sehr bald zum Kennwort einer ganzen Arbeitsrichtung. Heute findet man ihn schlagwortartig überall da angewandt, wo irgendwelche Reaktionsweisen fester Stoffe Gegenstand von Untersuchungen sind. Dadurch sind vielerorts Mißverständnisse über seinen ursprünglichen Sinn und über seine praktische Bedeutung aufgekommen. Teilweise mit Recht bildete sich die Auffassung aus, es sei ein Wort an Stelle einer Erklärung von chemischen Vorgängen gesetzt worden. In Wirklichkeit sollten durch den Begriff nur die folgenden zwei Gesichtspunkte herausgestellt werden:

1. Bei dem Übergang von einer Chemie des Gas- oder Lösungsraumes zu einer Chemie der Grenzflächenzonen fester Stoffe kommen zu den klassischen Begriffen der Konstitution und Kinetik neue für die Stoffbeschreibung wichtige Begriffe hinzu.

2. In der Umsetzung fester Stoffe zu festen Stoffen in Grenzflächenzonen nach dem Schema A (fest) \rightarrow B (fest) sind präparative Möglichkeiten für die Herstellung von Stoffen mit bestimmter Zusammensetzung und bestimmter Form enthalten, welche Umsetzungen im Gas- oder Lösungsraum nicht bieten.

Der erste Gesichtspunkt mußte noch in den Jahren 1912—1918 ausdrücklich hervorgehoben werden. Heute ist dies nicht mehr notwendig. Der zweite Gesichtspunkt hat seine volle Bedeutung behalten. Die Ausnutzung der präparativen Möglichkeiten durch topochemische Umsetzungen kann zweifellos sehr weit ausgedehnt werden.

Die Reaktion A (fest) \rightarrow B (fest).

Wirksame „Grenzflächenzonen“ fester Stoffe können sehr verschiedene Ausdehnung haben. In dem durch Abb. 1 schematisch dargestellten System lassen sich alle Übergänge von Umsetzungen mit schmalsten Reaktionszonen (R) annähernd molekulärer Breite bis zu solchen

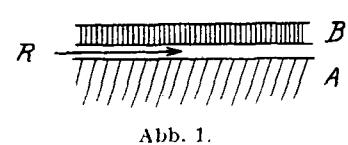
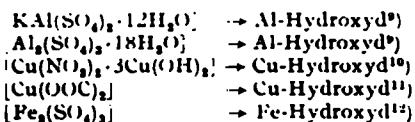


Abb. 1.

Umsetzungen verwirklichen, bei denen die Bildung des festen Endstoffs B aus dem festen Ausgangsstoff A auf dem Umweg über den freien Lösungsraum erfolgt. Mit der anschaulichkeit eines Vorlesungsversuches führte z. B. die Umsetzung kristallisierter Metallsalze in wässriger

⁸⁾ Einführung der Bezeichnung „Topochemische Reaktion“: Z. anorg. allg. Chem. **105**, 1 [1918].

Ammoniaklösung zu schwerlöslichen Metallhydroxyden, deren Zusammensetzung und Dispersität von der Breite der Reaktionszone abhing. Diese Breite der Reaktionszone konnte dadurch abgestuft werden, daß man Salze verschiedener Lösungsgeschwindigkeit in Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration eintrug. Dabei mußte mit folgenden in der Reaktionszone R wirksamen Einzelfaktoren gerechnet werden: Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeit von A — Löslichkeit, Keimbildung und Keimwachstum von B — räumliche Orientierung von B an der Grenzfläche von A — Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Fällungsmittels und der löslichen Reaktionsprodukte durch B — u. s. f. Durch die Verlegung der Bildung von B in die Grenzflächenzone von A wurde die Bildung von B den äußeren, schwer konstant zu haltenden Einflüssen weitgehend entzogen. Der Vorgang steuerte sich selbst. Vor allem die Dispersitätseigenschaften von B waren leichter als bei einer Fällung aus dem freien Lösungsraum reproduzierbar. Eingehend untersucht wurden Fälle wie



Eine Übersicht über solche Reaktionen des Typs A (fest) \rightarrow B (fest), bei denen sich die Umsetzung unter Mithilfe gelöster Stoffe in Grenzflächenzonen abspielt, hat vor einigen Jahren W. Feitknecht gegeben¹⁸). Zahlreiche Reaktionen des Typs A (fest) \rightarrow B (fest), die ohne Mithilfe gelöster Stoffe verlaufen und uneingeschränkt als „Reaktionen im festen Zustand“ bezeichnet werden können, hat 1938 Hedvall im Rahmen einer zusammenfassenden Darstellung seines Arbeitsgebietes beschrieben¹⁴). W. Jost hat 1937 eine Systematik der wichtigsten Typen dieser Reaktionen im festen Zustand aufgestellt und vor allem die zugehörigen Elementarvorgänge besprochen¹⁵). Diese Monographien enthalten außer der Übersicht über die stofflichen Tatsachen eine Übersicht über die vielen Namen der an diesem Arbeitsgebiet beteiligten Forscher.

Umsetzung von Stoffen mit schichtgitterartigem Aufbau.

Einen Spezialfall der Reaktion A (fest) \rightarrow B (fest) stellten topochemische Umsetzungen schichtgitterartig aufgebauter Stoffe dar. Die Erhaltung ganzer Gitterebenen des Ausgangsstoffes A bei vollständig durchgreifender Reaktion führte zu neuen Verbindungstypen. Die Reaktionszone R bestand in einer gittermäßig definierten Oberfläche. Dadurch, daß der Ablauf der Reaktion durch Kristallkräfte gelenkt wurde, war ein wesentlich tieferer Einblick in den Reaktionsmechanismus möglich als bei denjenigen Reaktionen, bei denen das Kristallgitter des Ausgangsstoffes A zerstört wurde und sich ein amorphes Endprodukt B über eine breite Reaktionszone R bildete.

V. Kohlschüller begann mit dem Nachweis, daß „amorpher“ und „graphitartiger“ Kohlenstoff nicht zwei verschiedene Modifikationen des schwarzen Kohlenstoffs darstellten, sondern nur als verschieden disperse Formen des letzteren aufzufassen seien. Seine Beweisführung bestand

¹⁷) V. Kohlschüller, Z. anorg. allg. Chem. 105, 1 [1918].

¹⁸) V. Kohlschüller, T. Labanukron, Kolloidchem. Beih. 24, 80 [1929].

¹⁹) V. Kohlschüller, H. Nitzeckmann, Helv. chim. Acta 14, 1215 [1931].

²⁰) H. W. Kohlschüller u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 213, 189 [1933] bis 240, 232 [1939].

²¹) W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. 21, Heft 2 [1930].

²²) J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938. Vgl. auch den Aufsatz in dieser Ztschr. 49, 875 [1936].

²³) W. Jost: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Verlag Steinkopff 1937.

darin, daß er systematisch die Reaktionsprodukte bei der Abscheidung von Kohlenstoff im freien Gasraum und an Grenzflächen verglich. Er fand kontinuierliche Übergänge zwischen amorph und graphitartig aussehenden Kohlenstoffpräparaten, indem er die Abscheidung des Kohlenstoffs immer enger an Grenzflächen fester Stoffe verlegte. Durch die Verlegung der Kohlenstoffabscheidung an Grenzflächen wurde die Bildung graphitartiger Präparate begünstigt. Ausgesprochen graphitartige Präparate ließen sich durch Oxydation mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumchlorat in Graphitsäure überführen; amorphe Präparate lösten sich bei gleicher Behandlung auf. Die Zersetzung von Graphitsäure an Grenzflächen lieferte wieder graphitartige Kohlenstoffpräparate. Auf Grund der Beziehung Graphit \rightarrow Graphitsäure \rightarrow Graphit mußten Graphit und Graphitsäure in einer engen strukturellen Beziehung zueinander stehen¹⁶).

Es ist sachlich interessant, daß die präparativen Untersuchungen V. Kohlschüllers am Graphit ohne Kenntnis der kristallographischen Gleichheit von Graphit und sog. amorphem Kohlenstoff durchgeführt wurden und zeitlich mit der kristallographischen Strukturaufklärung der Kohlenstoff-Formen durch Debye und Scherrer zusammenfielen. Die durch die röntgenographischen Methoden für die Kristallchemie des Graphits sich ergebenden Möglichkeiten hat U. Hofmann nach zwei Richtungen hin ausgenutzt. Er bestimmte die Abhängigkeit der Kristallitgrößen im Graphit von den Bildungsbedingungen und klärte die Struktur der Graphitsäure weitgehend auf¹⁷).

Allgemein bekannt geworden sind u. a. die folgenden Umsetzungen fester Stoffe mit schichtgitterartigem Aufbau:

Siloxen ($\text{Si}_4\text{H}_6\text{O}_2$) \rightarrow Siloxenderivate (H. Kausky)¹⁸)

$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ (W. Feitknecht)¹⁹)

Montmorillonit ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_4$) \rightarrow Quellung und Basenaustausch (U. Hofmann)²⁰)

Die Reaktion AB (fest) \rightleftharpoons A (fest) + B (gasf.).

Thermische Zersetzung fester Stoffe unter Entwicklung gasförmiger Stoffe gehörten zeitweise zu den meist untersuchten Reaktionstypen in heterogenen Stoffsystemen. Die Untersuchungen wurden unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt:

1. Die Gasentwicklung oder (bei der Umkehrung der Reaktionen) der Gasverbrauch ermöglichen die kinetische Verfolgung der Reaktionen durch einfache Druckmessungen. Dabei wurde die Schwierigkeit bekannt, Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtszustände zu reproduzieren. Die Ursachen dafür lagen in den besonderen Verhältnissen der Keimbildung und des Keimwachstums in den neu entstehenden Phasen, außerdem in Diffusionsvorgängen, die in der Kinetik homogener Systeme noch keine Rolle gespielt hatten. Beispiel: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ ²¹).

2. Die Reaktion AB (fest) \rightarrow A (fest) + B (gasf.) wurde zu präparativen Zwecken benutzt. Mit ihrer Hilfe wurde das disperse Reaktionsprodukt A (fest) teilweise in großtechnischem Maßstab als Adsorbens, Katalysator, Katalysatorträger, Füllstoff, Beustoff u. s. f. hergestellt. Beispiele: aktives Aluminiumoxyd, Eisenoxydfarben, gebrannter Kalk.

Ein Teil des hierher gehörenden Tatsachenmaterials ist mit den entsprechenden historischen Richtlinien ebenfalls in der bereits erwähnten Zusammenfassung von

¹⁶) V. Kohlschüller, Z. anorg. allg. Chem. 105, 35, 121 [1919].

¹⁷) U. Hofmann u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1821 [1932]; Liebigs Ann. Chem. 510, 1 [1934].

¹⁸) H. Kausky, K. Gaubatz, Z. anorg. allg. Chem. 191, 387 [1930].

¹⁹) W. Feitknecht, Helv. chim. Acta 16, 427 [1933].

²⁰) U. Hofmann, W. Bilke, Kolloid-Z. 77, 238 [1936]; vgl. dazu auch Hofmann, diese Ztschr. 47, 539 [1934].

²¹) G. F. Hüttig, M. Lewinter, diese Ztschr. 86, 1034 [1928]; G. F. Hüttig, Ch. Slonim, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 479 [1930].

Hedvall enthalten^{14).} — *V. Kohlschütter* bemühte sich, an einzelnen Beispielen die Komplikationen aufzuzeigen, mit denen bei der thermischen Zersetzung kristallisierter Salze grundsätzlich zu rechnen sei. Er griff u. a. den Kupferservitriol heraus. Die Entwässerung einzelner Kristallindividuen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ führte nicht einheitlich im ganzen Raum des Kristalls über die thermodynamisch festgelegten Stufen des Tri- und Monohydrates. Zunächst fand an einzelnen Stellen Entwässerung bis zu amorphem Monohydrat statt, welches nachträglich mit unzersetztrem Pentahydrat das Trihydrat bildete. Die Entwässerung des Pentahydrates begann an unregelmäßig verteilten Punkten der Kristalloberfläche und breitete sich von diesen aus. Das entstehende disperse Material bildete auf der Unterlage kristallographisch orientierte Zersetzungsfürmen. Die mikroskopische und chemische Analyse derselben gab Aufschlüsse über die Reaktionsfolge bei der Entwässerung. Vor dem Beginn der wägbaren oder mikroskopisch erkennbaren Wasserabgabe überzog eine Passivierungsschicht die noch unverletzten Kristallflächen^{15).}

Organische Stoffsysteme.

Die Grundscheinungen bei topochemischen Reaktionen sind zuerst in anorganischen Stoffsystemen klar gelegt worden. Ihre Übertragung auf organische Stoffsysteme, insbesondere auf feste Naturstoffe und deren Modellsubstanzen war eine naheliegende Folge. Die entsprechenden Arbeiten der daran beteiligten Institute können in dieser kurzen Übersicht nicht besprochen werden.

Über die Anwendung des Begriffs topochemische Reaktion.

Wir sind der Ansicht, daß im Vergleich mit der heutigen z. T. schlagwortartigen Anwendung des Begriffes topochemische Reaktion eine gewisse Beschränkung bei seiner weiteren Anwendung sinnvoll und nützlich wäre. Es ist beispielsweise nicht viel gewonnen, wenn Elementarvorgänge bei der Katalyse gasförmiger Stoffe durch feste Oberflächen oder aber Platzwechselvorgänge in festen Phasen als topochemische Reaktionen bezeichnet werden. Aus der hier angedeuteten Entwicklung des Begriffes folgt, daß er den ganzen Komplex von Einzelvorgängen zusammenfassen soll, welcher bei der Bildung fester Stoffe in Grenzflächenzonen fester Stoffe für die Zusammensetzung und für die Form der Reaktionsprodukte bestimmend ist. Die topochemische Herstellung fester Stoffe ist eine präparative Methode, mit der sich bestimmte stoffliche Effekte erzielen lassen. Wendet man den Begriff unter diesem Gesichtspunkt an, dann bewirkt er, daß die Erklärung für die Eigenschaften des festen Reaktionsproduktes B in der Reaktion A (fest) \rightarrow B (fest) nicht in der summarischen Aufzählung beteiligter Einzelvorgänge, sondern in der richtigen Abstimmung aller Einzelvorgänge aufeinander gesucht wird. In diesem Sinn kommt dem Begriff eine leitende Bedeutung zu, die seine Anwendung rechtfertigt.

3. Grundzüge der Formentstehung.

Je deutlicher in Einzelfällen der Zusammenhang zwischen der Form fester Stoffe und den physikalischen bzw. chemischen Bildungsbedingungen dieser Form wurde, um so mehr wuchs das Bedürfnis nach einer allgemeinen und systematischen Formenlehre. Versuche, die als Beiträge zu einer derartigen Arbeitsrichtung angesehen werden können, sind in der Literatur von verschiedenen naturwissenschaftlichen Fachgebieten verstreut. In der älteren

¹⁴⁾ *V. Kohlschütter, H. Nitzeckmann, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband, 494 [1931].*

Literatur fehlt freilich die Auffassung, daß die Aufklärung natürlicher Formen chemische Bedeutung habe.

V. Kohlschütter hat in etwa 30 Jahren auf anorganischem Gebiet ein großes Tatsachenmaterial gesammelt, welches er ganz dem Gedanken einer chemischen Formenlehre unterstellt^{16).} Dabei wurde die stetige Anwendung des Mikroskops bei einer z. T. sehr verfeinerten präparativen Arbeitsweise zum Kennzeichen seiner Untersuchungen. Er war bestrebt, die zunächst verwirrende Mannigfaltigkeit der Erscheinungen dadurch zu ordnen, daß er Grundzüge der Formentstehung herauspräparierte. Er bewahrte eine gewisse Vorsicht, die Bildungsvorgänge zu weitgehend in Einzelvorgänge zu zerlegen und betonte, daß formbestimmend vor allem die Verknüpfung von Einzelvorgängen sei.

Wir führen drei Beispiele an.

1. **Topochemischer Reaktionsverlauf:** Daß die physikalischen und chemischen Bedingungen in Grenzflächenzonen bei der Bildung fester Stoffe besonders ausgesprochene Formeffekte hervorriefen, hatte sich schon anfangs bei der allgemeinen Gegenüberstellung solcher Reaktionen ergeben, die zwar ein und denselben Stoff lieferten, sich jedoch einmal im freien Lösungs- oder Gasraum, das andere Mal in Grenzflächenzonen fester Stoffe abspielten. Topochemische Umsetzungen bedeuteten ein praktisch verwertbares Reaktionsprinzip. Sie ermöglichen vor allem die Übertragung eines gegebenen Aufteilungszustandes im Ausgangsstoff A (fest) auf das Reaktionsprodukt B (fest), außerdem die Ausnutzung von Orientierungseffekten und die Stabilisierung unbeständiger Zustände.

2. **Zeitliche Regelung der Stoffbildung:** Durch die Verlegung der Bildung eines festen Stoffes in Grenzflächenzonen konnte die Bildungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes B (fest) geregelt und damit der Einfluß seines Ordnungsvermögens auf die entstehende Form abgestuft werden.

a) Ein sehr geeigneter Modellvorgang war die elektrolytische Abscheidung von Metallen auf einer festen Kathode. Die Abscheidungsgeschwindigkeit ließ sich durch die Stromstärke variieren. Dabei kam der Einfluß der Wechselwirkung zwischen den von Metall zu Metall verschiedenen Kristallisationseigenschaften einerseits und den stofflichen Bestandteilen der Elektrolytlösungen andererseits auf die Form der elektrolytischen Niederschläge sehr deutlich zum Ausdruck^{17).}

b) Wurde Calciumoxalat nach $\text{Ca}^{++} + (\text{COO})_2^- \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2$ durch Zusammengießen von Ca^{++} -haltigen und $(\text{COO})_2^-$ -haltigen Lösungen gefällt, dann entstanden sehr feinteilige Niederschläge mit unübersichtlich geformten Einzelteilchen. Diffundierte dagegen Ca^{++} -haltige Lösungen langsam in $(\text{COO})_2^-$ -haltige Lösungen, dann entstanden deutlich geformte Einzelteilchen der verschiedenen Hydrate von Calciumoxalat. Jetzt konnte die Abhängigkeit dieser Formen von den Lösungsgenossen, von den Keimbildungs- und Keimwachstumsverhältnissen, von dem Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit zur Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Hydrate in stabile Hydrate aufgeklärt werden. Als noch leistungsfähiger erwies sich die Herstellung von Calciumoxalatniederschlägen durch Umfällung fester (etwas leichter als Calciumoxalat löslicher) Metalloxalate in Ca^{++} -haltigen Lösungen nach $\text{M}^{II}(\text{COO})_2 \text{ (fest)} \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2 \text{ (fest)}$.

Durch diese topochemische Reaktion konnte die Bildungsgeschwindigkeit des Calciumoxalates noch zwangsläufig geregelt werden. Es konnten präparativ die Be-

¹⁵⁾ Verzeichnis der Mitteilungen bis 1934, *Kolloid-Z.* 68, 129 [1934].

¹⁶⁾ *V. Kohlschütter u. Mitarbeiter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 33, 272 [1927].

ziehungen zu den pflanzlichen Calciumoxalatausscheidungen hergestellt werden, deren Bildungsbedingungen stets das Interesse der Pflanzenphysiologen beansprucht hatten. Gerade für die Bildung der pflanzlichen Ausscheidungen von anorganischen Stoffen war ja die allmähliche Nachlieferung des zum Aufbau einer bestimmten Form notwendigen Stoffes bezeichnend^{25).}

3. Aufteilung reaktionsfähiger Stoffsysteme in kleine Reaktionsräume: In vielen Fällen, in denen sich ein kristallisierter Stoff im Innern eines abgegrenzten Lösungstropfens, in einem kleinen Korn eines festen Ausgangsstoffes oder im Innern eines durch Zellwände abgeschlossenen Reaktionsraumes abschied, fiel auf, daß die Zahl der sich bildenden Kristallisationskeime klein war. Dadurch, daß für das Wachstum eines einzelnen Keims oder vereinzelter Keime nur diejenige Substanz zur Verfügung stand, welche der engbegrenzte Reaktionsraum enthielt oder welche nur durch langsame Diffusion durch die Grenzflächen des Reaktionsraumes zu den Keimen gelangen konnte, entstanden feste Stoffe in einer besonders ausgeprägten Form. Die Abhängigkeit der Form von den stofflichen Bestandteilen des reagierenden Systems war auffallend groß. Derartige Reaktionsprodukte veranschaulichten in einer besonders sinnfälligen Weise die Wirkung der zwangsläufigen Zusammenhänge im Einfluß eines topochemischen und eines zeitlich geregelten Reaktionsverlaufs. Sie sind deshalb in der Folgezeit als eine besondere Körperklasse beschrieben worden (Vergleiche den folgenden Abschnitt 4).

4. Somatoide Körper.

In frisch hergestellten Niederschlägen von amorphem Aluminiumhydroxyd (α -Hydroxyd) traten nach der Herstellung zwei verschiedenartige Veränderungen ein:

1. Kondensationsreaktionen nach dem Schema $(\text{HO})_2\text{Al OHH OAl(OH)}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{Al}—\text{O}—\text{Al(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$ führten unter Bildung höhermolekularer Verbindungen (β -Hydroxyd) zu weiterhin amorphem, aber gegenüber dem Ausgangsprodukt verdichtetem Gel.

2. Kristallisationsvorgänge führten unter Erhaltung der Zusammensetzung Al(OH)_3 zu Bayerit.

Die Vorgänge 1 und 2 konnten sich in einer durch Abb. 2 schematisch dargestellten Weise gegenseitig in ihrem Ablauf beeinflussen. Die Verdichtung des Gels bewirkte zunächst eine Aufteilung der ursprünglich ungeformten Gel-Masse zu runden Gel-Tropfen von durchschnittlich 5μ .

Dmr. (1.). An einer Stelle der Grenzflächenzone eines solchen Geltropfens bildete sich später ein Kristallkeim von Bayerit (2.). Dieser Kristallkeim wuchs unter Verbrauch desjenigen Aluminiumhydroxyds im Innern des Geltropfens, das noch als unverändertes amorphes α -Hydroxyd vorhanden war. Das durch Kondensationsreaktionen bereits chemisch veränderte, nicht kristallisfähige Aluminiumhydroxyd (β -Hydroxyd) wirkte bei dem Kristallisationsvorgang als kolloide Störsubstanz. Durch die Einlagerung dieser Störsubstanz wurde die instabile Modifikation Bayerit weitgehend stabilisiert. Der ursprünglich runde Tropfen wurde durch die Konkurrenz zwischen den Kristallisationskräften einerseits und den Oberflächenkräften der plastischen Gel-Masse anderseits verformt (3.). Der endgültige Körper war chemisch betrachtet ein Mischkörper. Die chemischen Eigenschaften von Aluminiumhydroxydpräparaten, die aus solchen abgrenzbaren Einzelteilchen bestanden, waren durch das zwangsläufig geregelte

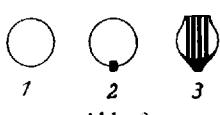


Abb. 2.

Mischungsverhältnis der Bestandteile gut reproduzierbar. Reaktionen, die mit einer größeren Menge der Präparate durchgeführt wurden, täuschten einen einheitlichen Stoff vor. Reaktionen, die mit den abgrenzbaren Einzelteilchen durchgeführt wurden, zeigten, daß verschiedene Stellen des Einzelteilchens chemisch verschieden reagierten. Das Einzelteilchen war der sichtbare Ausdruck dafür, daß in dem reaktionsfähigen Stoffsysteem des Aluminiumhydroxyds verschiedenartige Vorgänge durcheinanderliefen und sich infolge der Aufteilung des reagierenden Systems in kleine Reaktionsräume sehr weitgehend beeinflußten. Derartige Verhältnisse erinnerten an wesentliche Merkmale vieler Stoffbildungen in lebenden Organismen. Dies sollte durch die Bezeichnung „somatoid“ (= ähnlich dem lebenden Organ) hervorgehoben werden^{26).}

Somatoide Körper erwiesen sich nicht als Zufallsprodukte eines einzelnen Stoffsysteins. Sie wurden in zahlreichen und z. T. recht verschiedenartigen Stoffsysteinen gefunden, sogar in Produkten der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässrigen Metallsalzlösungen. Bezeichnend für somatoide Körper waren immer die folgenden Züge:

1. Ihre äußere Begrenzung war die Folge einer Konkurrenz von Kristallisationskräften und von Oberflächenkräften. Da Oberflächenkräfte nur an kleinen Teilchen zur Geltung kommen konnten, lagen die Größen typisch somatoider Körper im Bereich von 10^{-4} – 10^{-2} cm. Sie unterschieden sich grundsätzlich von kleinen frei gewachsenen Kristallen. Die äußere Form regelmäßig entwickelter Kristalle kann ja durch Symmetrieelemente beschrieben werden, deren Zahl und Art unabhängig von der Größe der Kristalle ist. (Mit einer gewissen, aber nicht wesentlichen Einschränkung gilt dies auch für solche Kristalle, deren äußere Form durch oberflächliche Adsorption von Fremdstoffen oder durch ungleichmäßige Stoffzufuhr etwas verzerrt wurde.) Die absolute Größe somatoider Körper wurde bereits im Bildungsvorgang festgelegt. Diese Körper konnten nicht wie Kristalle durch weitere Stoffanlagerung sich selbst ähnlich weiterwachsen.

2. Ihr innerer Aufbau war die Folge gleichzeitig nebeneinander verlaufender oder zwangsläufig niteinander verbundener chemischer Reaktionen. Kleinste Mengen nicht kristallisfähiger Nebenprodukte traten als Störsubstanzen während der Bildung der kristallisfähigen Hauptprodukte auf. Die Funktion von Störsubstanzen konnten auch völlig systemfremde Lösungsgenossen übernehmen. Das Mengenverhältnis der kristallisierenden und amorphen Bestandteile konnte in den verschiedenen Stoffsysteinen sehr verschieden sein.

Dadurch, daß das Auftreten somatoider Körper beobachtet wurde, konnten Aufschlüsse über das Vorhandensein analytisch kaum faßbarer Nebenprodukte und über kinetisch schwer faßbare Reaktionsfolgen erhalten werden.

5. Technische Fragen.

Das Bedürfnis, feste Stoffe nicht nur in bezug auf ihre Zusammensetzung, sondern auch in bezug auf ihre Form in technischem Maßstab reproduzierbar herzustellen, bestand, bevor die Form fester Stoffe Gegenstand systematischer chemischer Untersuchungen geworden war. Ein Teil solcher Untersuchungen wurde durch technische Fragen angeregt. Später konnten solche Untersuchungen ihrerseits auf technische Möglichkeiten hinweisen.

Ausgesprochen topochemische Fragen in dem hier entwickelten Sinn treten vornehmlich in den folgenden Gruppen technischer Aufgaben auf:

²⁵⁾ V. Kohlschütter, W. Beutler, Helv. chim. Acta 14, 330 [1931]; Einführung der Bezeichnung „Somatoid“, ebenda 8, 457 [1925].

- Bei der Produktion disperter fester Stoffe mit Hilfe der Reaktionen A (fest) \rightarrow B (fest) oder AB (fest) \rightarrow A (fest) + B (gasf.).
- Bei der Anwendung und Erhaltung metallischer wie nichtmetallischer Bau- und Werkstoffe (Verfestigungs vorgänge, Korrosion und Korrosionsschutz).
- Bei der elektrolytischen Gewinnung von Metallen.

6. Ausblick.

Durch die Erfahrungen über die Bedeutung der Form fester Stoffe im chemischen Vorgang ist die Grenze gesprengt worden, welche man zur Zeit des Ostwaldschen Lehrbuches für chemische Untersuchungen gezogen hatte. Die Aufnahme der Form in die chemische Kennzeichnung eines Stoffes bedeutete im Grunde eine Erweiterung der chemischen Strukturlehre. Neben Strukturelementen im Bereich molekularer Dimensionen wurden auch Strukturelemente größerer Dimensionen wichtig. Diese bildeten gröbere Strukturen. Überall, wo natürliche Formen fester Stoffe chemische Bedeutung erlangen werden, wird die Aufgabe entstehen, die abgrenzbaren Strukturelemente festzustellen und die von diesen Strukturelementen gebildeten Strukturen aufzuklären.

Wir möchten an Stelle einer allgemeinen Bemerkung über die weitere Entwicklung eine Bemerkung zu einer naheliegenden speziellen Frage machen, d. h. zu der Ausnutzung der analytischen Möglichkeiten bei topochemischen Umsetzungen in kleinen Reaktionsräumen.

Die bisher veröffentlichten Tabellenwerke für Mikroanalyse enthalten in der Hauptsache Reproduktionen solcher Niederschläge, die bei einfachen Kristallisationen entstehen. Dabei sind in günstigen Fällen die Einflüsse

von Temperatur und Konzentration, noch seltener die Einflüsse von Lösungsgenossen auf die Kristallformen berücksichtigt. Empfindlichkeit und Spezifität der Nachweisreaktionen, die auf die mikroskopische Beobachtung von Kristallformen abstellen, hängen aber sehr stark von den Erfahrungen ab, die man über die Formänderungen bei Änderungen der Fällungsbedingungen besitzt. Zunächst einmal müssen diese Erfahrungen in viel weiterem Umfang als bisher herangezogen werden. Die Leistungsfähigkeit des Mikroskops für analytische Zwecke könnte außerdem durch die Heranziehung der ganz andersartigen Erfahrungen an somatoiden Körpern gesteigert werden. Es ist in dem Mechanismus chemischer Umsetzungen in Grenzflächenzonen bzw. in kleinen Reaktionsräumen begründet, daß sehr kleine Mengen eines zugesetzten oder als Nebenprodukt entstehenden Stoffes auf die Form des festen Hauptproduktes einen verhältnismäßig großen Einfluß ausüben können. Dieser Einfluß kommt u. U. auch dann noch zur Geltung, wenn die kleinen Mengen des Fremdstoffes bzw. des Nebenproduktes unbeständig sind und noch während der Bildungsreaktion für das Hauptprodukt wieder verbraucht werden. Durch die Untersuchung somatoider Körper sind mehrere derartige Fälle bekanntgeworden. Es scheint grundsätzlich möglich, durch Züchtung somatoider Körper eines bekannten Stoffes mit Hilfe des Mikroskops das Auftreten sehr kleiner Mengen eines zugesetzten (gesuchten) Stoffes nachzuweisen, gegebenenfalls sogar dann, wenn dieser im Augenblick der Beobachtung der somatoiden Körper gar nicht mehr vorhanden ist. Ein derartiger Nachweis könnte sowohl als empfindlicher als auch als spezifischer Nachweis entwickelt werden.

H. W. Kohlschütter u. Lenore Sprenger.

[A. 16.]

Topochemische Umsetzungen von Hydroxyden und basischen Salzen

Von Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Chem. Institut der Universität Bern

Eingeg. 4. Januar 1939

Einleitung.

Topochemische Gesichtspunkte, wie sie V. Kohlschütter in die Chemie eingeführt hat, haben die Erforschung der Hydroxyde und festen basischen Salze außerordentlich stark befürchtet, (1), und zwar vor allem in zwei Richtungen:

- bei der präparativen Gewinnung,
- bei der Aufklärung der Konstitution.

Man findet in der Chemie der basischen Salze noch weitgehend die Ansicht vertreten, daß die Existenz und Individualität einer Verbindung nur auf Grund der Phasenregel gewährleistet sei. Ich habe bei meinen Arbeiten über die basischen Salze die Gleichgewichtslehre in ausgedehntem Maße herangezogen, mußte aber sehr häufig feststellen, daß gerade die interessantesten Verbindungen in- oder metastabilen Zuständen entsprechen und nur auf Grund besonderer Darstellungsverfahren erhalten werden können. Bei ihrer Auswahl waren topochemische Gesichtspunkte wegleitend. Nebstdem erwiesen sich zur Feststellung der Existenz und Individualität bestimmter Verbindungen Röntgenaufnahmen als unentbehrlich.

Bei Reaktionen, die sich im Innern oder an der Oberfläche fester Stoffe abspielen, sind zwei Arten von Einflüssen von wesentlicher Bedeutung, die auch etwa als „Stofffaktoren“ und „Formfaktoren“ bezeichnet werden (1a). Ausgehend von der Vorstellung, daß zwischen verschiedenen basischen Salzen und Hydroxyden enge strukturelle Beziehungen bestehen, wurde seinerzeit die Untersuchung dieses Gebietes aufgenommen, um die Wirkungsweise der „Stofffaktoren“ näher zu erforschen. Die erwarteten Strukturähnlichkeiten konnten auf Grund röntgenographischer

Untersuchungen tatsächlich festgestellt werden und damit auch die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktionsablauf, und es ist durch Verfolgung chemischer Umsetzungen Hand in Hand mit Röntgenaufnahmen gelungen, in vielen Fällen die Konstitution auch komplizierterer Verbindungen aufzuklären, bei denen Pulveraufnahmen allein dazu nicht ausreichten.

Bei den folgenden Ausführungen soll an Hand einiger typischer Beispiele die Bedeutung topochemischer Gesichtspunkte bei der präparativen Herstellung von Hydroxyden und basischen Salzen sowie bei deren Konstitutionsaufklärung besprochen werden. Vorangehend seien aber einige der Hauptergebnisse dieser Untersuchungen mitgeteilt und die Konstitution und Zusammensetzung der bis dahin näher untersuchten Hydroxyde und besonders der basischen Salze besprochen.

Konstitution der Hydroxyde und basischen Salze.

Hydroxyde.

Bis dahin sind von uns die Hydroxyde und basischen Salze von Magnesium, Zink, Cadmium, Nickel und Kobalt mehr oder weniger eingehend unter den erwähnten Gesichtspunkten untersucht worden. Abgesehen vom Zink, kristallisiert die stabile Form dieser Hydroxyde im C6-Typ (2), bei dem hexagonale Schichten von Metallionen zu beiden Seiten von gleichgebauten Schichten von Hydroxylionen bedeckt sind, u. zw. in der Weise, daß jedes Metallion von sechs Hydroxylionen gleichmäßig koordiniert ist. Diese Hydroxydschichten sind so übereinandergeordnet, daß die Metallionen benachbarter Schichten senkrecht übereinanderstehen.