

1. Bei der Produktion disperser fester Stoffe mit Hilfe der Reaktionen  $A \text{ (fest)} \rightarrow B \text{ (fest)}$  oder  $AB \text{ (fest)} \rightarrow A \text{ (fest)} + B \text{ (gasf.)}$ .

2. Bei der Anwendung und Erhaltung metallischer wie nichtmetallischer Bau- und Werkstoffe (Verfestigungsvorgänge, Korrosion und Korrosionsschutz).

3. 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 größere 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 Ausnützung 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. Lenelore 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 befruchtet, (1), und zwar vor allem in zwei Richtungen:

1. bei der präparativen Gewinnung,
2. 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 zwischen 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.

Beim Zinkhydroxyd ist diese Struktur bis jetzt nicht beobachtet worden. Die stabile Modifikation ist rhombisch und besitzt eine Struktur mit Viererkoordination (3); von drei weiteren Modifikationen ist die Struktur noch nicht bekannt. Der 5. Modifikation, dem  $\alpha$ -Zinkhydroxyd, wurde zunächst der C6-Typ zugeschrieben, allerdings in unvollkommener Ausbildungsform (4). Kürzlich wurde aber gezeigt, daß dieses  $\alpha$ -Zinkhydroxyd eine besondere Struktur besitzt, die auch bei anderen Hydroxyden und Doppelhydroxyden anzutreffen ist; ich habe sie als

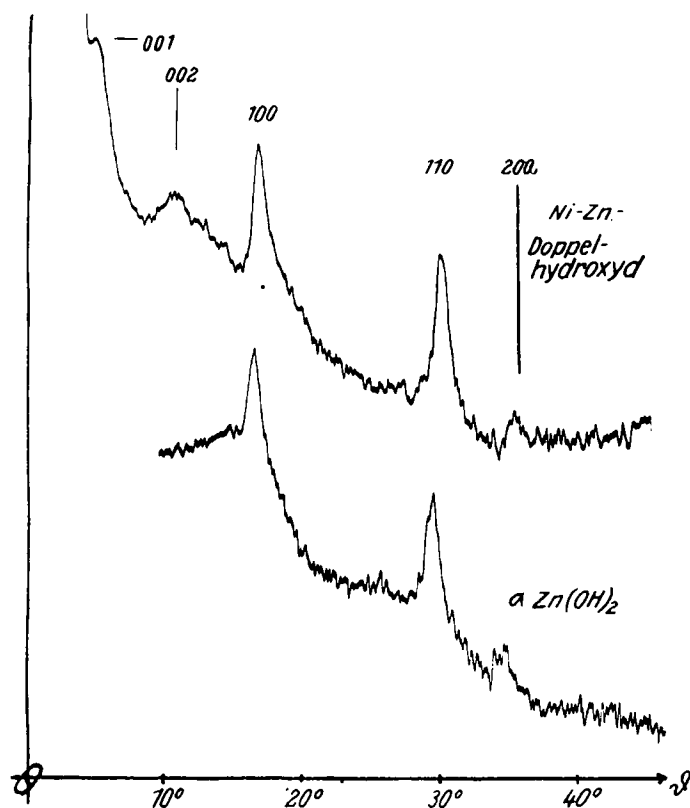
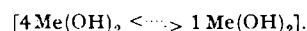


Abb. 1.

die  $\alpha$ -Form dieser Hydroxyde bezeichnet (5). Sie ist durch ein sehr linienarmes Röntgendiagramm charakterisiert, das u. U. nur hexagonal zu indicierende Prismenreflexe, hier und da auch die ersten Ordnungen der Basisreflexe aufweist (vgl. Abb. 1).

Ähnliche Röntgendiagramme sind verschiedentlich bei Substanzen mit Schichtengitter beobachtet worden und haben vor allem durch die Arbeiten von U. Hofmann u. Mitarb. eine Deutung gefunden (6). Die dabei gemachten Erfahrungen konnten bei der Konstitutionsaufklärung der  $\alpha$ -Hydroxyde verwertet werden. Ferner wurden dazu die unten zu besprechenden topochemischen Bildungs- und Umsetzungsreaktionen herangezogen. Auf Grund dieser beiden Methoden hat sich das folgende Bild über die Konstitution dieser  $\alpha$ -Hydroxyde ergeben: Schichten von gleichem Bau wie bei normalem Hydroxyd (C6-Typ) sind annähernd parallel, aber um kleine Beträge gegeneinander verschoben übereinandergeschichtet, und zwischen jeder einzelnen Schicht ist eine solche von ungeordnetem Hydroxyd eingelagert. Die  $\alpha$ -Hydroxyde befinden sich also in einem Zustand, der als Zwischenstufe zwischen dem amorphen und kristallisierten anzusprechen ist.

In einigen Fällen konnte nachgewiesen werden, daß das Mengenverhältnis von geordnetem Hydroxyd der „Hauptschichten“ zum ungeordneten der „Zwischenschichten“ wie 4 : 1 ist. Man kann diese Konstitution der  $\alpha$ -Hydroxyde durch die folgende Formel wiedergeben: Man verbindet die 4 Moleküle der Hauptschicht mit ausgezogenen waagerechten Linien, das eine Molekül der Zwischenschicht mit gestrichelten und setzt diese Formel in eine eckige Klammer, um anzudeuten, daß wir es mit einer „Festkörperverbindung“ zu tun haben; die Formel ist dann wie folgt zu schreiben:



In Tabelle 1 sind die bis dahin beobachteten  $\alpha$ -Hydroxyde zusammengestellt und zum Vergleich auch die Gitterdimensionen der normalen C6-Hydroxyde aufgeführt. Wie man sieht, ist bei allen Hydroxyden der Abstand der Metallionen in den Schichten um rund 0,08 Å kleiner als bei den C6-Hydroxyden. Es hängt dies mit der Lostrennung der Schichten und der Einlagerung einer Zwischenschicht zusammen, wodurch eine Erhöhung des Schichtenabstandes um rund 3,5 Å bewirkt wird (7).

Für das  $\alpha$ -Zinkhydroxyd ist charakteristisch, daß es sich nur bildet und nur existenzfähig ist, wenn ein Teil der Hydroxylionen der Zwischenschicht durch fremde Anionen ersetzt ist.

Das  $\alpha$ -Kobalthydroxyd entspricht der bekannten blauen Form dieser Verbindung, die als instabiles Zwischenprodukt beim Ausfällen einer Kobaltsalzlösung mit Lauge entsteht. Aus der Farbe dieser Verbindung ist zu schließen, daß im ungeordneten Hydroxyd der Zwischenschicht das Kobalt vorwiegend homöopolar an das Hydroxyd gebunden ist (9).

Bei den Kobalt-Zink- und Nickel-Zink-Doppelhydroxyden ist ein Teil des Kobalts bzw. Nickels der Hauptschichten durch Zink ersetzt (~ 20%), die Zwischenschichten bestehen aus Zinkhydroxyd.

Das äußerst unbeständige  $\alpha$ -Cadmiumhydroxyd ist röntgenographisch festgestellt, aber noch nicht näher untersucht.

Die beiden besprochenen Typen, in denen die hier in Betracht kommenden Hydroxyde auftreten können, sind die Vorbilder zweier Strukturarten, wie sie häufig auch bei den basischen Salzen auftreten und die man sinngemäß als „Einfachschichtenstrukturen“ und „Doppelschichtenstrukturen“ bezeichnen kann.

#### Basische Salze.

Bekanntlich gehen die neueren Vorstellungen über die Konstitution der basischen Salze auf Werner (10) zurück. Es soll nicht bestritten werden, daß bei löslichen basischen Salzen möglicherweise komplexe Ionen vorliegen (11); die festen dagegen besitzen fast stets eine ganz andere Konstitution. Sie gehören zu den sog. „Kristall-“ oder, allgemeiner ausgedrückt, „Festkörperverbindungen“. Sie existieren als solche nur im festen Zustand und können nur unter tiefgreifender chemischer Veränderung in einen anderen Aggregatzustand, z. B. in Lösung, übergeführt werden. Es lassen sich im Kristall

Tabelle 1.

Gitterdimensionen der C6- und der  $\alpha$ -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle.

Verbindung	C6-Typ		$\alpha$ -Form Konstitutionsformel	Gitterdimensionen		Schrifttum
	a	c		a	c	
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	3,19	4,65	$[4 \text{ Zn}(\text{OH})_2 < \text{---} > 1 \text{ Zn}(\text{OH}, \text{X})_2]$	3,11	7,8	(5, 7)
$\text{Co}(\text{OH})_2$	3,173	4,64	$[4 \text{ Co}(\text{OH})_2 < \text{---} > 1 \text{ Co}(\text{OH})_2]$	3,09	~ 8	(5)
$(\text{CoZn})(\text{OH})_2$	3,176	4,64	$[4 (\text{Co Zn})(\text{OH})_2 < \text{---} > 1 \text{ Zn}(\text{OH})_2]$	3,08	~ 8	(8)
$(\text{NiZn})(\text{OH})_2$	3,125	4,605	$[4 (\text{Ni Zn})(\text{OH})_2 < \text{---} > 1 \text{ Zn}(\text{OH})_2]$	3,07	8,2	(8)
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,49	4,69	—	3,36	—	(5)

keine abgeschlossenen Atomgruppierungen wie bei Komplexverbindungen abgrenzen, die Atomanordnung ist vielmehr so, daß das ganze Kristallgebäude von gleichartig gebauten Gerüsten oder von Gerüststücken durchzogen wird. Bei den basischen Salzen sind diese Gerüststücke sehr häufig molekulare Schichten.

Diese Schichten können alle gleichartig sein, es entsteht dann eine Einfachschichtenstruktur, oder es können zwei, vielleicht auch mehrere Arten von Schichten abwechseln, es entstehen Doppel-, u. U. auch Mehrfachschichtenstrukturen.

Bei den Einfachschichtenstrukturen entstehen die Schichten in der Weise, daß ein Teil der Hydroxylgruppen des Hydroxyds durch andere Anionen ersetzt wird. Nach kristallchemischen Grundsätzen ist ein solcher Ersatz dann zu erwarten, wenn das fremde Anion ungefähr gleiche Größe und Form wie das Hydroxylion besitzt, also z. B. bei Chlor- und Bromion<sup>1)</sup>.

Tatsächlich sind solche Einfachschichtenstrukturen besonders häufig bei basischen Chloriden und Bromiden beobachtet worden. Die Erfahrung zeigt nun aber, daß ein solcher Ersatz auch durch Nitrationen erfolgen kann, offenbar in der Weise, daß an die Stelle eines Hydroxylions eines der Sauerstoffatome des Nitrations tritt und die beiden anderen aus der Schicht herausragen.

Die Erfahrung lehrt weiter, daß sehr häufig die Symmetrie der Anordnung der Metallionen nicht verändert wird; unter Umständen vergrößert sich ihr Abstand. Hinsichtlich der Art der Anordnung der Fremdanionen scheint eine größere Mannigfaltigkeit zu herrschen; häufig wird eine statistische Verteilung beobachtet. Trotzdem ist aber nur ein Ersatz innerhalb bestimmter mehr oder weniger großer Grenzen möglich. Bisher ist nur ein Fall beobachtet, nämlich beim basischen Cadmiumchlorid V, bei dem das Fremdanion, hier also das Cl-Ion, vom Wert Null an fortlaufend bis zu einer bestimmten Grenze vermehrt werden kann, das OH-Ion im Hydroxyd also isomorph vertretbar ist. Bei allen übrigen besteht kein kontinuierlicher Übergang von basischem Salz und Hydroxyd. Es liegen also bei diesen basischen Salzen richtige Verbindungen vor, bei denen allerdings wie bei anderen Festkörperverbindungen, etwa den intermetallischen, die Zusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen schwanken kann (36).

Von weiteren gesetzmäßigen Verteilungen ist diejenige beim basischen Cadmiumchlorid I der Zusammensetzung  $\text{CdClOH}$  bekannt. Hier liegen nach Hoara u. Grenko (19) auf der einen Seite der Cadmium-Ionen die Chlor-, auf der anderen die Hydroxylionen. Eine Reihe weiterer gesetzmäßiger Anordnungen ist durch Röntgenuntersuchungen nachgewiesen worden, aber noch nicht genau aufgeklärt.

Die in der eben geschilderten Weise gebauten Schichten können nun weiter in verschiedener Weise zu einem Kristallgebäude zusammengelagert sein. Recht häufig werden Strukturen beobachtet, bei denen die Schichten zwar parallel und mit konstantem Abstand,

<sup>1)</sup> Ähnliches gilt für das Fluorion, diesbezügliche Versuche sind kürzlich aufgenommen worden.

aber beliebig gegeneinander verschoben angeordnet sind. Von diesen führen kontinuierliche Übergänge zu einer Anordnung wie beim Hydroxyd, d. h. zu Strukturen wie beim C6-Typ. Ferner können die Schichten wie bei den wasserfreien Halogeniden der entsprechenden Metalle angeordnet sein, nämlich so, daß die Schichten rhomboedrisch gegeneinander verschoben sind, so daß erst bei der vierten Schicht die Metallionen senkrecht übereinanderliegen (C19-Typ). Diese Anordnungen scheinen bei statistischer Verteilung der Anionen bevorzugt zu sein.

Tabelle 2.  
Basische Salze mit + C6- und C19-Struktur.

Gittertyp	Bezeichnung	Zusammensetzung	Gitterdimensionen		Schrifttum
			a	c (bz c <sub>2</sub> )	
C 6	Bas. Mg-Chlorid VI	$\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,18	5,7	(12)
	Bas. Cd-Chlorid III	$\text{CdCl}_2, 1,9-2,8\text{Ni}(\text{OH})_2$	3,58	5,54	(13)
	Bas. Cd-Chlorid V	$\text{CdCl}_2, 6,0\text{Cd}(\text{OH})_2-\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,53-3,49	5,03-4,99	(13)
	Bas. Cd-Bromid V	—	3,61	6,0	(14)
	Bas. Ni-Chlorid II	$\text{NiCl}_2, 1,9-4,3\text{Ni}(\text{OH})_2$	3,16-3,195	5,44-5,55	(15)
	Bas. Ni-Bromid I	$\text{NiBr}_2, 2,8-3,3\text{Ni}(\text{OH})_2$	3,17-3,19	5,70-5,82	(15)
	Bas. Ni-Nitrat III	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 3,8-7,5\text{Ni}(\text{OH})_2$	3,12-3,08	6,95-7,25	(16)
	Bas. Co-Nitrat I	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Co}(\text{OH})_2$	3,17	6,96	(17)
C 19	Bas. Cd-Chlorid II	$\text{CdCl}_2, 1,07\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,58	5,47	(18)
	Bas. Cd-Bromid IV	$\text{CdBr}_2, 1,8-8\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,56	5,85	(14)
	Bas. Ni-Chlorid I	$\text{NiCl}_2, 1\text{Ni}(\text{OH})_2$	3,26	5,97	(15)

In Tabelle 2 sind die bis dahin beobachteten basischen Salze, die entweder im C6- oder C19-Typ kristallisieren, zusammengestellt. Von diesen wurde das basische Magnesiumchlorid VI durch Entwässern eines hydratischen basischen Chlorids erhalten, die übrigen alle durch Ausscheidung aus wäßriger Lösung. In der dritten Spalte ist die Zusammensetzung eingetragen, u. zw. der leichten Übersicht wegen in der Weise, daß angegeben wird, wie viele Moleküle Hydroxyd auf ein Metallsalz kommen. Mit Rücksicht auf die Konstitution könnte auch die neuerdings üblich werdende Formulierung  $\text{Me}(\text{OH})_x(\text{X})_y$  verwendet werden. Aus dieser Spalte geht hervor, daß die Zusammensetzung meistens innerhalb beträchtlicher Grenzen schwankt.

Bei den basischen Cadmiumchloriden kristallisieren zwei verschiedene Verbindungen im gleichen Gittertyp. Dabei ist die eine kontinuierlich in reines Hydroxyd überführbar, die andere stets wesentlich hydroxydärmer. Zwischen beiden besteht kein fortlaufender Übergang, und sie unterscheiden sich merklich in den Gitterdimensionen. Beim basischen Chlorid III treten u. U. Überstrukturlinien auf, ein Zeichen, daß Chlor- und Hydroxylionen nicht mehr vollkommen statistisch verteilt sind.

Die basischen Nitrate weisen einen ganz beträchtlich größeren Schichtenabstand auf als die basischen Halogenide, weil, wie schon erwähnt, zwei Sauerstoffatome der Nitrationen über die Hydroxylionenschicht hinausragen. Beim basischen Nickelnitrat steigt der Schichtenabstand mit sinkendem Nitratgehalt, was in Übereinstimmung mit analytischen Versuchen so zu deuten ist, daß an Stelle von Nitrationen Wassermoleküle ins Gitter eintreten, die die frei gewordenen Zwischenräume zwischen den Hydroxydschichten ausfüllen.

In Tabelle 3 sind die bis dahin beobachteten basischen Salze mit komplizierterer Struktur zusammen-

Tabelle 3.  
Basische Salze mit komplizierterer Einfachschichtenstruktur.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Gitterdimensionen		Schrifttum
		a'	c'	
Bas. Zn-Chlorid I	$1\text{ZnCl}_2, 1\text{Zn}(\text{OH})_2$	3,27	5,50	(18)
Bas. Cd-Chlorid I	$10\text{CdCl}_2, 10\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,66	5,13	(19), (13)
Bas. Cd-Chlorid IV	$1\text{CdCl}_2, 4\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,58	5,00	(13)
Bas. Cd-Bromid I	$1\text{CdBr}_2, 1\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,65	5,91	(14)
Bas. Cd-Bromid II	$10\text{CdBr}_2, 10\text{Cd}(\text{OH})_2$	—	6,00	(14)
Bas. Cd-Bromid III	$1\text{CdBr}_2, 2\text{Cd}(\text{OH})_2$	3,53	5,90	(14)
Bas. Ni-Nitrat II	$1\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2,8\text{Ni}(\text{OH})_2$	3,10	6,91	(16)
Bas. Co-Chlorid I	$1\text{CoCl}_2, 8\text{Co}(\text{OH})_2$	3,22	5,50	(20)
Bas. Co-Bromid II	$1\text{CoBr}_2, 8\text{Co}(\text{OH})_2$	3,28	5,91	(20)

gestellt. Von diesen besitzt jedes einen besonderen Strukturtyp, und bis dahin ist, wie schon erwähnt, nur der von basischem Cadmiumchlorid I genau bekannt. Bei den übrigen konnte bis jetzt nur der Abstand der Metallionen in den Schichten (a') und der Schichtenabstand (c') ermittelt werden, und diese Abstände sind von der gleichen Größenordnung wie bei den basischen Salzen mit statistischer Verteilung der Anionen.

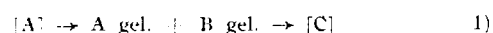
Bei den basischen Salzen mit Doppelschichtenstruktur ist das Bauprinzip das gleiche wie bei der  $\alpha$ -Form der Hydroxyde. Schichten vom Bau wie beim Hydroxyd, wiederum etwas kontrahiert, sind unterteilt durch Schichten von Salz oder basischem Salz. Sehr häufig ist das Material der Zwischenschichten ungeordnet. Die Übereinanderlagerung der Hauptschichten kann dann analog sein wie bei den  $\alpha$ -Hydroxyden, d. h. mit annähernd konstantem Abstand, aber beliebig gegeneinander verschoben. Häufiger ist aber eine regelmäßige Anordnung

der Abstand der Hauptschichten (c') mit aufgeführt. Nebstdem ist eine Reihe weiterer Verbindungen, vor allem bei den Zinksalzen, röntgenographisch festgestellt, aber noch nicht näher untersucht und die Zusammensetzung noch nicht ermittelt (25, 26).

### Topochemische Umsetzungen.

a) Zur Systematik der topochemischen Umsetzungen in Lösung.

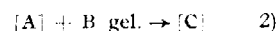
Eine Umsetzung in Lösung kann sich so abspielen, daß der feste Stoff A sich löst, dann mit B reagiert, um  $C_{\text{fest}}$  zu geben, also:



Je nach der Natur des festen Stoffes A und den äußeren Bedingungen wie Konzentration und Temperatur der Lösung findet die Reaktion von A mit B in der freien

Lösung oder in einer mehr oder weniger dünnen Oberflächenschicht bzw. bei kompaktdispersen (37) Stoffen in den Poren des festen Ausgangsmaterials statt.

Die Umsetzung kann aber auch so erfolgen, daß der feste Stoff A direkt mit B reagiert und in C übergeht nach dem Schema



In diesen beiden Fällen bildet sich schon bei kleinstem Umsatz die neue Verbindung in Form von Keimen, von denen aus die Reaktion weiterstreitet. Während der Umsetzung sind also beide Verbindungen, beide Phasen nebeneinander vorhanden, die Reaktion verläuft zweiphasig.

Es besteht aber eine dritte Möglichkeit, die darauf beruht, daß sich [A] in der Weise mit B umsetzt, daß es allmählich fortschreitend in [C] übergeht nach dem Schema:



Es ist während der ganzen Umsetzung stets nur eine Phase vorhanden, die Reaktion verläuft „einphasig“.

Diese beiden Reaktionstypen können natürlich auch bei andersartigen Umsetzungen fester Stoffe auftreten, und die Frage, ob „einphasige“ Reaktionen tatsächlich stattfinden, ist vor allem bei Umsetzungen in festen Metallen diskutiert worden. Man besitzt aber nach Masing (35) bis dahin keinen genauen Beweis für einen derartigen homogenen Verlauf bei Umwandlungen in Metallen. Bei den hier zu besprechenden Verbindungen sind solche „einphasigen“ Reaktionen aber einwandfrei festgestellt worden.

Engere Beziehungen zwischen Reaktionsablauf und Struktur sind hauptsächlich bei den Reaktionsarten 2 und 3 zu erwarten. Dagegen sind Umsetzungen der Art 1 von größerer Bedeutung für die präparative Herstellung.

b) Präparative Gewinnung basischer Salze unter topochemischen Gesichtspunkten.

Wie aus den eben gezeigten Tabellen ersichtlich ist, existieren bei ein- und demselben Salz meistens mehrere basische Salze. Nach der Gleichgewichtslehre ist jedes

Tabelle 4. Basische Salze mit Doppelschichtenstruktur, ungeordnete Zwischenschicht.

Struktur	Bezeichnung	Zusammensetzung	Gitterdimensionen a'	c'	Schrifttum
z- Hydr- struktur	Hochbas. Zn-Nitrat	$1Zn(NO_3)_2, 9Zn(OH)_2$	3,11	~9,5	(5)
	Grünes bas. Co-Nitrat	$4Co(OH)_2, 1,25Co(OH)_{9,5}(NO_3)_{1,2}$	3,13	9,15	(17)
	Blaues bas. Co-Sulfat	$1CoSO_4, 3Co(OH)_2$	3,13	9,6	(21)
Ähnlich C 19	Hochbas. Zn-Bromid	—	3,14	8,3	(22)
	Bas. Ni-Chlorid V	$1NiCl_2 \sim 6Ni(OH)_2$	3,05	8,0	(16)
	Bas. Ni-Bromid IV	$1NiBr_2 \sim 8Ni(OH)_2$	3,05	8,1	(16)
	Bas. Ni-Nitrat IV	$1Ni(NO_3)_2 \sim 7Ni(OH)_2$	3,05	8,0	(16)
	Grünes bas. Co-Chlorid	$4Co(OH)_2 < \sim > Co(OH)Cl$	3,13	3,2	(22)
	Grünes bas. Co-Bromid	$4Co(OH)_2 < \sim > Co(OH)Br$	3,13	8,2	(22)
	Grünes bas. Co-Hydroxyd	$4Co(OH)_2 < \sim > CoO(OH)$	3,06	7,8	(5)
	Oxydiertes grünes Co-Nitrat	$4Co(OH)_2 < \sim > CoO(NO_3)$	3,07	7,9	(23)
	Bas. Mg-Al-Doppelchlorid	$4Mg(OH)_2 < \sim > Al(OH)_2OH$	3,04	7,8	(24)
	—	—	—	—	—

Tabelle 5. Basische Salze mit komplizierter Doppelschichtenstruktur.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Gitterdimensionen a'	c'	Schrifttum
Bas. Zn-Chlorid II	$1ZnCl_2, 4Zn(OH)_2$	3,17	7,90	(25), (32)
Bas. Zn-Bromid II	$1ZnBr_2, 4Zn(OH)_2$	3,17	8,25	(25)
Bas. Zn-Nitrat II	$1Zn(NO_3)_2, 4Zn(OH)_2$	3,17	9,8	(25)
Bas. Zn-Sulfat I	$1ZnSO_4, 3Zn(OH)_2$	3,15	10,5	(25)
Bas. Cd-Nitrat II	$1Cd(NO_3)_2, 4Cd(OH)_2$	3,40	9,35	(14)
Bas. Cd-Sulfat III	$1CdSO_4, 3,5Cd(OH)_2$	3,46	—	(14)
Blaues bas. Co-Sulfat (11)	$1CoSO_4, 3Co(OH)_2$	3,16	9,3	(21)
Rosa-farb. bas. CoSO (1)	$2CoSO_4, 3Co(OH)_2$	3,17	10,6	(21)

der Haupt-Schichten, zwar nicht wie beim C6-Typ, also wie bei den reinen Hydroxyden, sondern die Schichten sind wie beim C 19-Typ rhomboedrisch gegeneinander verschoben. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ist schon eine große Zahl Vertreter für diesen Typ gefunden worden. Aus der Farbe der Kobaltverbindung ist zu schließen, daß die Bindung in der Zwischenschicht vorwiegend homöopolaren Charakter hat. In der Zwischenschicht können auch dreiwertige Metalle vorhanden sein, so bei den oxydierten basischen Co-Salzen, dem später ausführlicher zu besprechenden grünen Kobalhydroxyd und den gemischten basischen Salzen wie bei basischem Magnesium-Aluminium-Chlorid.

Nebstdem können auch Strukturen auftreten, bei denen das Material der Zwischenschicht geordnet ist. Bis jetzt ist noch keine derartige Struktur vollständig aufgeklärt, und es ist durchaus möglich, daß in diesen Fällen die Struktur insofern etwas komplizierter ist, als Haupt- und Zwischenschichten ineinander übergreifen. In Tabelle 5 sind die bis dahin näher untersuchten basischen Salze mit solchen komplizierteren Schichtenstrukturen zusammengestellt. Für die Zusammensetzung ist einfach die Bruttoformel angegeben; in der 3. und 4. Spalte sind die Abstände der Metallionen in den Schichten (a') und

nur innerhalb eines ganz bestimmten Konzentrationsgebietes beständig.

Ein bestimmtes basisches Salz kann sich aber auch bei Konzentrationen bilden, bei denen es in- oder metastabil ist, und zudem treten auch basische Salze auf, die bei allen Konzentrationen unbeständig, wenn auch u. U. unbegrenzt lange haltbar sind. Es ist sehr charakteristisch, daß viele Umsetzungen sehr stark gehemmt sind und Gleichgewichtszustände gar nicht erreicht werden.

Die Produkte, die man unter gegebenen äußeren Bedingungen erhält, sind häufig nicht durch die Gleichgewichtslage, sondern durch den Reaktionsablauf bestimmt. Dieser erhält nun oft durch die topochemischen Faktoren eine ganz spezifische Lenkung; dabei können sowohl „Form“- als auch „Stoff-Faktoren“ maßgebend sein.

Ein schon vor längerer Zeit beobachtetes Beispiel, aus dem hervorgeht, wie allein schon die Form des Ausgangsmaterials reaktionslenkend wirken kann, ist die Umsetzung von Magnesiumoxyd in Magnesiumchloridlösung mittlerer Konzentration (27).

Ein Magnesiumoxyd, das durch Glühen von basischem Carbonat bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (600°) erhalten wird, setzt sich in einer 1,5–2 m-Lösung rasch in Hydroxyd um, und dieses verändert sich unter der Reaktionsfähigkeit während sehr langer Zeit nicht mehr. Ein bei hoher Temperatur hergestelltes MgO setzt sich mit  $MgCl_2$  gleicher Konzentration langsam in basisches Chlorid um; dieses entspricht der stabilen Verbindung.

Dieses Verhalten kann in folgender Weise gedeutet werden. Bekanntlich sind bei niedriger Temperatur gegläute Oxyde aktiver als bei hoher Temperatur gewonnene. Die Ursachen dieser Aktivität sind besonders durch *Fricke* u. s. Mitarb. aufgeklärt worden (28).

Unter gleichzeitiger Hydratisierung findet bei aktivem Magnesiumoxyd ein rascher Austritt der Magnesium- und Sauerstoffionen aus dem Gitter statt. Es entsteht an der Oberfläche bzw. in den Poren des Magnesiumoxyds eine an Magnesiumhydroxyd stark übersättigte Lösung, und aus dieser scheidet sich das bei dieser Konzentration zwar instabile feste Hydroxyd aus.

Bei hochgeglühtem inaktiven MgO dagegen erfolgt der Übertritt der Ionen aus dem festen Oxyd in die Lösung

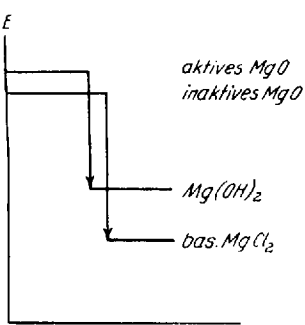


Abb. 2.

nur langsam. Die Lösung wird nicht so stark übersättigt, und es kommt in diesem Falle zur Ausscheidung des basischen Salzes. Die energetischen Verhältnisse können durch das folgende Schema veranschaulicht werden (Abb. 2).

Bei Verwendung von aktivem Oxyd ist das System sehr energiereich und geht in ein metastabiles Endprodukt über. Wird dagegen von energieärmerem inaktiven Oxyd

ausgegangen, so entsteht die energieärmste Verbindung.

Wir können an diesem Beispiel auch den Einfluß des „Stoff-Faktors“ erkennen. Aus dem Gesagten folgt, daß sich zwar MgO mit den Lösungen genannter Konzentration umsetzt, nicht aber  $Mg(OH)_2$ . Das Eintreten oder Nichteintreten der Reaktion hängt von der Stoffnatur ab.  $Mg(OH)_2$  reagiert nicht, weil keine genügende Übersättigung für die Bildung von Keimen des basischen Salzes erreicht wird. Wenn also der Energieunterschied zwischen Ausgangs- und Endprodukt zu klein wird, so findet u. U. keine Umsetzung statt. Dies ist von größerer präparativer Bedeutung, denn es ist in mehreren Fällen vor allem bei den bei kleiner Konzentration existenzfähigen höher basi-

schen Salzen nur möglich, diese aus aktivem Ausgangsmaterial zu gewinnen. Als Beispiel sei die Bildung des höher basischen Zinkchlorids III besprochen. Bei der Umsetzung von Zinkoxyd in Zinkchloridlösung wurden von *Driot* (29), *Hayek* (30) und bei meinen eigenen früheren Untersuchungen (18) nur zwei basische Salze, nämlich  $ZnCl_2$ ,  $Zn(OH)_2$  bei hoher Konzentration,  $ZnCl_2$ ,  $4Zn(OH)_2$  bei niedrigerer erhalten, und bei einer Konzentration von ungefähr  $2 \cdot 10^{-2}$  m scheint Zinkoxyd mit dem letzteren im Gleichgewicht zu sein.

Spätere Versuche (26) haben aber gezeigt, daß sich bei diesen kleinen Konzentrationen  $\alpha$ -Zinkhydroxyd in das basische Zinkchlorid III umwandelt. Diese Verbindung konnte also erst bei Verwendung von geeignetem Ausgangsmaterial erhalten werden.

Bei dem erwähnten Beispiel bedingt der „Stoff-Faktor“ u. U. also ein Ausbleiben der Reaktion. Es kann aber, genau so wie im Beispiel des Magnesiumoxyds der „Formfaktor“, auch eine Reaktionslenkung bewirken. Ein diesbezügliches Beispiel bieten die basischen Cadmiumbromide (14). Cadmiumhydroxyd setzt sich unter Lösung von Cadmiumbromid zu einer als basisches Cadmiumbromid II bezeichneten Verbindung um, während das instabile basische Bromid IV eine davon verschiedene Verbindung, basisches Bromid I, bildet. Auch hier ist das Verhalten formal wahrscheinlich so zu deuten, daß das chemisch aktivere Hydroxyd zu einer energiereicheren Form führt als das inaktivere basische Salz.

Diese Beispiele mögen genügen. Es läßt sich natürlich bei einem gegebenen System nicht voraussehen, ob derartige Reaktionslenkungen auftreten oder nicht, dies kann nur das Experiment zeigen. Dadurch wird es notwendig, bei den verschiedenen Systemen mehrere nach topochemischen Gesichtspunkten ausgewählte Darstellungsverfahren auszuprobieren.

Wie die Tabellen zeigen, hat diese Methodik zur Aufindung und Herstellung einer großen Zahl von neuen basischen Salzen geführt, und gleiches gilt auch bei den Hydroxyden, so bei den schon weiter zurückliegenden Arbeiten über Zinkhydroxyd (31, 38), dann bei denjenigen über Nickel-Zink- und Kobalt-Zink-Hydroxyd (8) und schließlich bei den noch unveröffentlichten Untersuchungen über die Kobalhydroxyde (23, 39).

Jede dieser Verbindungen kann ihrerseits in einer Reihe „genomorpher“ Formen auftreten, die sich in Größe, Form und Aggregationsart der Kristalle, sei es, daß diese in mikroskopischer oder anmikroskopischer Größe auftreten, aber auch in der Feinstruktur unterscheiden können, doch soll hierauf in einem andern Zusammenhang näher eingegangen werden.

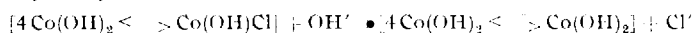
#### c) Konstitutionsermittlung auf Grund topochemischer Umsetzungen.

Wie schon erwähnt, ist von vielen der in den Tabellen angeführten Verbindungen die Konstitution auf Grund chemischer Umsetzungen Hand in Hand mit röntgenographischen Aufnahmen geklärt worden. Ein sehr lehrreiches Beispiel bieten das blaue Kobalhydroxyd (40, 33, 5) und weitere diesem nahestehende Verbindungen, und deshalb sollen diese etwas näher besprochen werden.

Versetzt man eine Kobaltchloridlösung langsam unter kräftigem Rühren mit Lauge, so fällt zuerst ein blaugrüner Niederschlag aus, der bei etwa 85% der äquivalenten Laugenmenge ziemlich unvermittelt einen Farbumschlag in Dunkelblau erleidet (32). Bei Zusatz einer äquivalenten Laugenmenge oder eines Überschusses an Lauge geht das blaue Hydroxyd rasch in das rosafarbige über. Durch Zusatz von Glucose oder anderen Zuckerarten wie auch höheren Alkoholen, vor oder nach der Fällung ist gleichgültig, wird diese Umwandlung verhindert (33). Geschütztes

und ungeschütztes blaues Kobalhydroxyd geben das gleiche Röntgendiagramm (34). Die schützende Wirkung dieser Stoffe beruht demnach auf Adsorption, indem möglicherweise eine Adsorptionsverbindung entsteht.

Der erste grünblaue Niederschlag besteht aus basischem Chlorid, das ein Röntgendiagramm gibt, aus dem die früher angegebene Struktur abgeleitet werden konnte. Sie kann durch die Konstitutionsformel  $[4\text{Co}(\text{OH})_2 < \text{Co}(\text{OH})\text{Cl}]$  wiedergegeben werden (5). Das blaue Hydroxyd gibt, wie schon erwähnt, ein Diagramm mit nur 2 oder 3 hexagonal als 100, 110 und 200 zu indizierenden Reflexen. Daraus ist zu schließen, daß ein „molekular-laminar-disperses“ Produkt mit Schichten von hexagonalem Bau vorliegt, und da der Abstand der Atome in den Schichten um rund 0,08 Å kleiner ist als beim rosafarbenen Kobalhydroxyd, ist die Annahme berechtigt, daß die Schichten den gleichen Bau haben wie bei diesem und wie beim grünen basischen Salz. Daraus ist dann weiter zu schließen, daß beim Umsetzen des grünen basischen Chlorids mit Lauge einfach die Chlorionen der Zwischenschichten durch Hydroxyl-Ionen ersetzt werden nach der Formel:



Daraus ergibt sich aber auch ohne weiteres die Konstitution des blauen Kobalhydroxyds. Aus der Formel folgt, daß offenbar zwischen die Schichten von geordnetem Hydroxyd solche von ungeordnetem eingeschoben sind und die Hydroxymenge beider Schichtarten im Verhältnis 4:1 steht. Da die bindenden Kräfte stark gelockert sind, ist der Schichtenabstand nicht ganz konstant, und die Schichten sind parallel gegeneinander verschoben.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung kann die eben angegebene Reaktion leicht wieder rückgängig gemacht werden. Fügt man zu geschütztem blauem Kobalhydroxyd ein Chlorid, z. B. Ammoniumchlorid, so schlägt die Farbe wieder in Grünblau um, es entsteht also wieder das basische Chlorid.

Diese Konstitution wird nun auch durch den Ablauf der Oxydation des blauen Hydroxyds bestätigt. Es ist schon lange bekannt, daß das blaue Kobalhydroxyd durch Luftsauerstoff über ein grünes zu einem braunen Produkt oxydiert wird (41). Wir haben festgestellt, daß, wenn eine Suspension von blauem Hydroxyd mit Luft bei Zimmertemperatur oxydiert wird, zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, eine direkte Oxydation des blauen und eine Umwandlung des blauen in rosafarbiges (5). Diese letztere kann unterbunden werden, wenn bei tieferer Temperatur (0°) ein kräftiger Sauerstoffstrom durch das bei 0° gefällte Hydroxyd geleitet wird. Das blaue Hydroxyd geht dann über ein einheitliches grün gefärbtes Zwischenprodukt, wir wollen es der Kürze halber das „grüne Kobalhydroxyd“ nennen, in braunschwarzes Kobalt(III)-hydroxyd über.

Die Röntgendiagramme zeigen mit fortschreitender Oxydation die folgenden Veränderungen. Zunächst treten Basisreflexe auf, und zugleich verschieben sich die Prismenreflexe. Nach zwei- bis vierstündigem Sauerstoffeinleiten gibt das Oxydationsprodukt, das grüne Kobalhydroxyd, ein Röntgendiagramm wie das grüne basische Kobaltchlorid. Nach ungefähr 5 h setzt eine neue Reaktion ein, daran erkenntlich, daß die Linien einer neuen Kristallart, des braunschwarzen Kobalt(III)-hydroxyds, auftreten.

Die röntgenographischen Beobachtungen der ersten Stufe des Oxydationsverlaufs lassen sich wie folgt deuten. Es wird zunächst nur das Kobalt der Zwischenschichten oxydiert, und dies bewirkt ein Konstantwerden des Schichtenabstandes, eine allmähliche Kontraktion der Schichten und eine Verschiebung der Schichten zu rhomboedrischer Anordnung. Aus der Isomorphie des grünen Kobalhydroxyds mit dem grünen basischen Chlorid folgt, daß ersterem die Formel  $[4\text{Co}(\text{OH})_2 < \text{CoO}(\text{OH})]$  zugeschrieben werden kann.

Der zeitliche Ablauf der Oxydation entspricht nun ganz diesen Annahmen. (vgl. Abb. 3). Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme ist zuerst sehr rasch, wenn etwa 20% des gesamten Kobalts, d. h. das in den Zwischenschichten angeordnete, oxydiert ist, verlangsamt sie sich, um nach 4–5 h, wenn sich die neue Kristallart auszuschleiden beginnt, wieder rascher zu werden (vgl. Abb. 3).

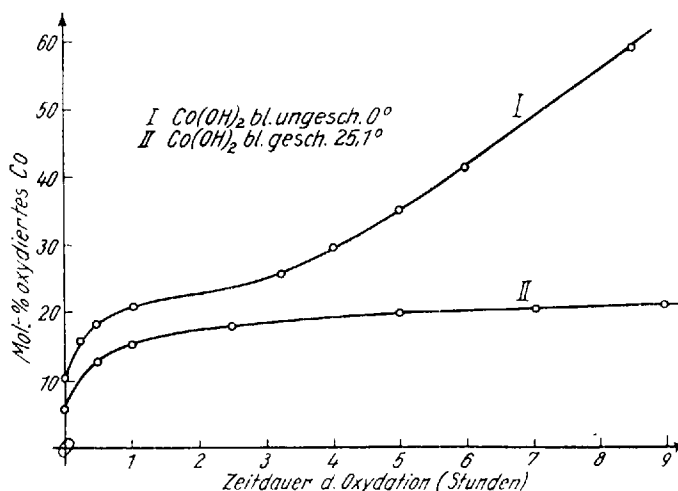
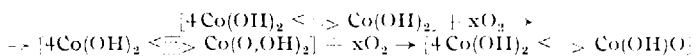


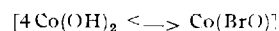
Abb. 3.

Durch Zusatz von Glucose wird die zweite Stufe der Oxydation unterbunden, ähnlich wie die Umwandlung Blau-Rosa-Hydroxyd. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, ist auch die Oxydation des blauen etwas verlangsamt, und die  $\text{O}_2$ -Aufnahme kommt unter den gewählten Bedingungen zum Stillstand, wenn ziemlich genau 20% des gesamten Kobalts oxydiert sind.

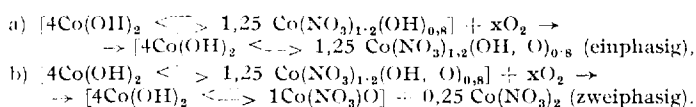
Der Übergang vom blauen zum grünen Hydroxyd erfolgt, wie vor allem aus der allmählichen Verschiebung der Prismenreflexe zu schließen ist, sicher einphasig, was so zu deuten ist, daß in dem teilweise oxydierten blauen Hydroxyd in der Zwischenschicht zwei- und dreiwertiges Kobalt statistisch verteilt ist. Bei Berücksichtigung dieser Zwischenstufen kann also der Vorgang der Oxydation wie folgt formuliert werden:



In ähnlicher Weise erfolgt nun auch die Oxydation des grünen basischen Kobaltchlorids und -bromids. Bei diesen besteht die ganze Veränderung des Röntgendiagramms darin, daß die *Debye-Scherrer*-Ringe allmählich nach außen verschoben werden, das Gitter also eine Kontraktion erleidet. Beim Bromid werden wiederum fast genau 20% des Gesamtkobalts oxydiert, beim Chlorid etwas weniger. Dem oxydierten Bromid kommt demnach die Formel



zu. Die Oxydation des Nitrats ist etwas komplizierter und erfolgt in zwei Stufen, die wie folgt formuliert werden können:



Diese zweiphasige Reaktion ist an der diskontinuierlichen Verringerung des Schichtenabstands um 1 Å zu erkennen. Die Reaktion erfolgt aber nicht über die Lösung. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ist das Endprodukt dieser Oxydation isomorph mit den grünen basischen Kobalt-halogeniden.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß diese einphasig verlaufenden Autoxydationen des blauen Hydroxyds und der grünen basischen Salze auch kinetisch eingehend unter-



sucht worden sind, doch soll darüber an anderer Stelle berichtet werden. [A. 8.]

#### Schrifttum:

(1) V. Kohlschütter, Kolloidchem. Beih. **29**, 1 [1928]; Helv. chim. Acta **12**, 512 [1929]. — (1a) Vgl. H. W. Kohlschütter, diese Ztschr. **47**, 753 [1934]. — (2) Strukturbericht 161 [1931] und Lit.-Nr. 7. — (3) Corey u. Wyckoff, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **86**, 8 [1933]. — (4) Feitknecht, ebenda **84**, 173 [1932]. — (5) Feitknecht, Helv. chim. Acta **21**, 766 [1938]. — (6) Vgl. z. B. U. Hofmann u. D. Wilm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 504 [1936]. — (7) Diese Werte sind aus den Gitterdimensionen von Mischkristallen von Zink-Kobalt- und Zink-Nickel-Hydroxyd extrapoliert, Lotmar u. Feitknecht, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **93**, 368 [1936]. — (8) Feitknecht u. Lotmar, Helv. chim. Acta **18**, 1369 [1935]. — (9) Feitknecht, ebenda **20**, 659 [1937]. — (10) Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4441 [1907]. — (11) Vgl. z. B. Hayek, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 296 [1934]; Reiff u. Müller, ebenda **229**, 285 [1936]. — (12) Feitknecht, Helv. chim. Acta **13**, 1380 [1930]. Die Gitterdimensionen sind aus dem hier mitgeteilten Röntgendiagramm berechnet. — (13) Feitknecht u. W. Gerber, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **97**, 168 [1937]. — (14) W. Gerber, Diss. Bern 1936. — (15) Feitknecht u. Collet, Helv. chim. Acta **19**, 833 [1936]. — (16) A. Collet, Diss. Bern 1937. — (17) Feitknecht, Helv. chim.

Acta **20**, 177 [1937]. — (18) Feitknecht, ebenda **18**, 22 [1930]. Die Gitterdimensionen sind aus dem hier mitgeteilten Röntgendiagramm berechnet. — (19) Hoard u. Grenko, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **87**, 110 [1934]. — (20) Feitknecht, Helv. chim. Acta **19**, 467 [1936]. — (21) Feitknecht u. Fischer, ebenda **18**, 40 [1935]. — (22) Feitknecht u. Lotmar, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **91**, 136 [1935]. — (23) Unveröffentlichte Untersuchungen von Bédert. — (24) Unveröffentlichte Untersuchungen von M. Gerber. — (25) Feitknecht, Helv. chim. Acta **16**, 427 [1933]. — (26) Feitknecht, Kolloid-Z. **64**, 184 [1934]. — (27) Feitknecht, Helv. chim. Acta **9**, 1018 [1926]. — (28) Kurze Zusammenfassung Fricke, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 138 [1937]; s. a. diese Ztschr. **51**, 863 [1938]. — (29) Driot, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **150**, 1426 [1910]. — (30) Hayek, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 41 [1932]. — (31) Feitknecht, Helv. chim. Acta **13**, 314 [1930]. — (32) Feitknecht u. Fischer, ebenda **18**, 555 [1935]. — (33) Weiser u. Milligan, J. physik. Chem. **36**, 722 [1932]. — (34) Feitknecht, diese Ztschr. **51**, 308 [1938]. — (35) Masing, ebenda **49**, 907 [1936]. — (36) Vgl. F. Weibke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 209 [1938]. — (37) H. W. Kohlschütter, diese Ztschr. **49**, 768 [1936]; Kolloid-Z. **77**, 229 [1936]. — (38) Fricke u. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 357 [1937]. — (39) Vgl. ferner die Arbeiten von V. Kohlschütter u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **105**, 1 [1919]; **111**, 193 [1920]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 30 [1923]. — (40) Hüttig u. Kasseler, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 16 [1930]. — (41) Hüttig u. Kasseler, ebenda **184**, 279 [1929]; Liévin u. Herman, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **200**, 1474 [1935]; Herman, ebenda **202**, 419 [1936].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Gesellschaft für Hygiene.

Berlin, 3.—5. Oktober 1938.

#### Vorsitzender:

Präsident des Reichsgesundheitsamts Prof. Dr. Reiter.

Prof. Dr.-Ing. Reichle, Berlin: „Die hygienischen und wasserwirtschaftlichen Grundlagen zur Sicherung der zukünftigen Trinkwasserversorgung Deutschlands.“

Prof. Kohlschütter, Berlin: „Die landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer.“

Die neuzeitliche Verwertung der Abwässer steht unter den verschiedenen Maßnahmen der Landeskultur mit in der ersten Reihe. Sie ist grundsätzlich verschieden von dem Rieselbetrieb alter Art, der in erster Linie zur Abwasserbeseitigung diente; die landwirtschaftliche Nutzung war Nebenzweck. Dies ergab Nachteile für beide Zweckbestimmungen. Die Abwasserverwertung beruht auf weiträumiger Verteilung des Abwassers auf landwirtschaftliche Nutzflächen, indem es einzelnen Betrieben zugeleitet wird, und zwar in so geringer Menge, daß nach Möglichkeit die alte Fruchtfolge beibehalten und die etwaige Umstellung auf ein Mindestmaß beschränkt werden kann. Das Abwasser weist eine Reihe von Wachstumsfaktoren auf, die sich gegenseitig in glücklicher Weise ergänzen. Sie wirken aber auf die Kulturarten nicht gleichmäßig ein. Zuerst kommen Grünland und Futterpflanzen, dann folgen Hackfrüchte und zuletzt Getreide. Durch die Abwasserverwertung, die mit staatlichen Darlehen und Beihilfen durchgeführt wird, erfährt die Reinhaltung der Flüsse eine starke Förderung. Zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen, zur Sicherung von Brunnen und Einschränkung der Ansteckungsgefahr liegen bekannte Maßnahmen vor. Indessen muß hier noch die Forschungsarbeit einsetzen, um bestehende Lücken, besonders hinsichtlich der Übertragung von Krankheitskeimen, auszufüllen.

Dr. med. H. Schröder, München: „Über die Vitamin-B<sub>1</sub>-Versorgung der deutschen Bevölkerung.“

Durch die Erforschung des Vitaminstoffwechsels sind wir in der Lage, wenigstens annähernd genaue Angaben über den täglichen Vitaminbedarf des Menschen und den Vitamingehalt unserer Nahrung zu machen. Bei dem antineuritischen Vitamin, dem B<sub>1</sub>-Stoff, ist die Beuteilung des täglichen Bedarfs dadurch erschwert, daß dieser in weitem Maße vom Stoffwechsel und von der Höhe der Kohlenhydratzufuhr abhängig ist. Der Bedarf steigt z. B. bei Infektionskrankheiten, während der Schwangerschaft und Stillzeit. Außerdem muß man daran denken, daß es bei der Vitaminversorgung des Menschen ein

Minimum und ein Optimum gibt. Zur Erzielung höchster Leistungsfähigkeit und zur Erreichung bestmöglicher Widerstandskraft gegenüber Krankheiten ist es nötig, daß sich die Zufuhr nahe dem Optimum bewegt. Durch Berechnungen über die Zufuhr des B<sub>1</sub>-Vitamins mit der täglichen Kost konnte Scheunert beweisen, daß allein schon durch die Verwendung eines hoch ausgemahlene, kleiehaltigen Brotes die Vitamin-B<sub>1</sub>-Zufuhr unserer Nahrung in den Bereich der optimalen Menge gehoben wird. Auch die Kost unserer Kranken bedarf noch einer Umstellung im Sinne einer Anreicherung der Nahrung mit diesem Vitamin. Aus Untersuchungen, inwieweit die innerhalb des Deutschen Reiches gewonnenen Lebensmittel genügen, um den Vitaminbedarf der Bevölkerung zu decken, geht hervor, daß durch unsere natürlichen Vitamin-B<sub>1</sub>-Quellen sicherlich auch das Optimum des Bedarfes unseres Volkes gedeckt ist; unser Brotgetreide würde sogar allein die B<sub>1</sub>-Versorgung sichern, falls sein Vitamingehalt voll ausgenutzt wird.

Prof. Dr. med. Bruns, Königsberg: „Die Versorgung der deutschen Bevölkerung mit Vitamin C.“

Der Bedarf des Menschen an dem sog. antiskorbutischen Vitamin C wechselt erheblich unter verschiedenen physiologischen und pathologischen Bedingungen; er ist z. B. besonders groß in der Schwangerschaft und bei fieberhaften Zuständen. Die Frage einer ausreichenden Versorgung muß nicht nur hinsichtlich der Gesamtbevölkerung, sondern auch hinsichtlich einzelner unter bestimmten Ernährungsbedingungen stehender Bevölkerungsgruppen geprüft werden. Für diese Prüfung stehen beim Vitamin C heute 2 Wege zur Verfügung: 1. die Feststellung etwaiger Mangelerscheinungen; 2. die physiologisch-chemische Untersuchung der Bilanzlage, ähnlich wie dies bei anderen Nahrungsstoffen üblich ist. Über das Vorkommen von Mangelerscheinungen läßt sich heute folgendes sagen: Die in früheren Zeiten außerordentlich häufige, tödlich verlaufende schwere Skorbuterkrankung kann heute in Deutschland als verschwunden bezeichnet werden, wohl infolge des zunehmenden Kartoffelverbrauchs. Dagegen werden sowohl nach den Angaben der Literatur als auch nach den eigenen Erfahrungen des Berichterstatters präskorbutische Erscheinungen (Zahnfleischerkrankungen, Neigung zu Blutungen — blaue Flecke unter der Haut —) immer wieder beobachtet. Zum Teil mögen daran unzweckmäßige individuell verschuldete Ernährungsmethoden schuld sein, in anderen Fällen, z. B. bei ihrer Häufung bei Schwangeren, scheint jedoch auch eine allgemeinere mangelhaftere Versorgung verantwortlich zu sein. Die wichtige Frage, ob zwischen diesen klar krankhaften Störungen und dem Idealzustand „vollster Gesundheit“ noch diese oder jene Zustände vorhanden sind, die auf einen zwar nicht gefährlichen, aber unvollkommenen Vitamin-C-Gehalt der Nahrung zurückzuführen sind, ist heute weder mit „Ja“