

Zur Entwicklung der Chemie des festen Zustandes

Robert Fricke zum Gedächtnis

Am 21. Oktober 1950 verstarb im Sanatorium Agra in der Schweiz *Robert Fricke* im Alter von 55 Jahren. Diese Nachricht kam uns allen, die wir uns zu seinen Freunden zählen durften, überraschend trotz des langen Krankenlagers, hatte doch *R. Fricke* als Mediziner an baldige Genesung geglaubt. Um so tragischer berührt sein Ableben gerade nun, da nach mancherlei Sorgen und Kummer in den Wirren Nachkriegsdeutschlands, die auch vor den Laboratorien und Studierstuben der Gelehrten nicht haltmachten, eine hellere Zeit für *Fricke* angebrochen war. Noch zwei Monate vor seinem Tode berichtete er freudig von dem Fortschreiten der Bauarbeiten an seinem Stuttgarter Institut und seinen Plänen, uns in Schweden wieder besuchen zu können.

Fricke war ein Mann der Pflichterfüllung, noch auf dem Krankenbett hielt er seine akademischen Prüfungen ab. Seine Arbeitslust war unbändig, wofür eine schier unübersehbare Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen der beste Beweis ist.

Einer der wirklich bedeutenden anorganischen Chemiker unserer Zeit ist von uns gegangen.

Otto Robert Fricke wurde am 6. September 1895 als Sohn des Sanitätsrates *Emil Fricke* und seiner Frau *Mathilde* geb. *Sattler* in München-Gladbach geboren. Seine Naturwissenschaftlichen Studien betrieb er an den Universitäten Bonn, Marburg sowie Münster, wo er 1919 bei *Rudolf Schenck* zum Dr. phil. promovierte. Darüber hinaus erwarb er 1922 in Gießen den medizinischen Doktortitel. Seine erste wissenschaftliche Arbeitsstätte war die Universität Münster, wo er schon 1922 Dozent und 1928 a.o. Professor wurde. 1930-1935 wirkte er als Ordinarius für anorganische Chemie an der Universität Greifswald, um dann das Ordinariat an der Technischen Hochschule Stuttgart zu übernehmen, wo er bis zu seinem Tode tätig war.

Frickes Arbeiten können, wenn auch vielleicht etwas willkürlich, in drei Hauptgruppen eingeteilt werden: Zunächst befaßte sich der junge Wissenschaftler mit Problemen der organischen Chemie wie Fermentreinigung und Synthesen von Thionaphthen-Derivaten. Bald gewannen aber die gleichzeitig betriebenen anorganischen Studien die Oberhand mit der Untersuchung von Oxyhydraten, wobei die Elemente Zink, Aluminium und Beryllium eine hervorragende Rolle spielten und *Fricke* bis an sein Lebensende beschäftigen sollten. Diese Arbeiten fanden einen vorläufigen Niederschlag in dem Standardwerk „Hydroxyde und Oxyhydrate“ (Handb. d. allgem. Chemie IX, Leipzig 1937), das *Fricke* zusammen mit *G. F. Hüttig* verfaßte.

Die dabei aufgeworfenen Probleme, Bearbeitungs- und Lösungsmethoden führten *Fricke* auf das Gebiet der Chemie des festen Zustandes, dem vom Beginn der 30er Jahre an sein Interesse in steigendem Maße galt.

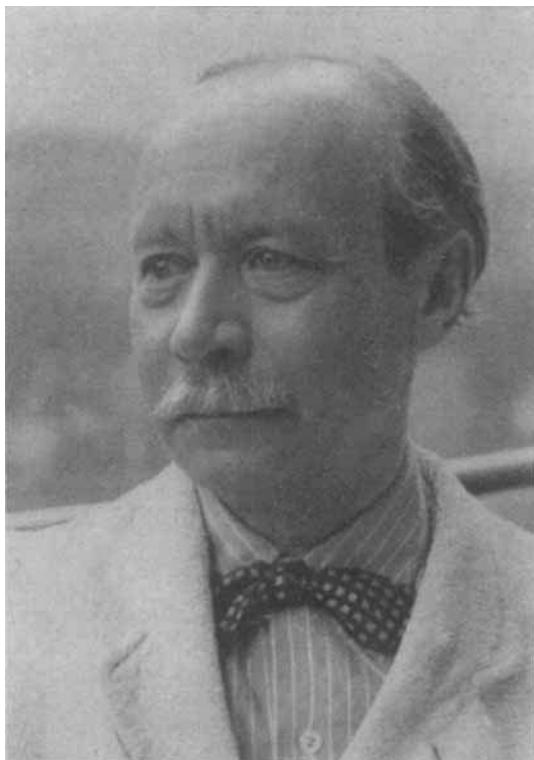
Auf diese Arbeiten möchte Unterzeichneter etwas näher eingehen und ist sich dabei wohl bewußt, daß damit nur ein Teil der produktiven Aktivität *Frickes* erfaßt werden kann.

Die Chemie des festen Zustandes ist – wenn man unter Chemie die Lehre von der Reaktionsfähigkeit und Oberflächenaktivität versteht – ein verhältnismäßig junges Arbeitsgebiet. Erst vor etwa 40 Jahren wurde die überraschend große Reaktionsbereitschaft fester Phasen prinzipiell erkannt und die planmäßige Untersuchung dieser Reaktionen begonnen. Dabei war es in Anbetracht der Größe und Vielseitigkeit des Gebietes selbstverständlich notwendig, sich zuerst ein Bild über die „Topographie“ des neuen Gebiets zu machen.

Man darf in diesem Zusammenhang nicht übersehen, daß damals und in gewissen Kreisen recht lange die Möglichkeit von Reaktionen zwischen festen Phasen mitunter bestritten wurde und daß es einer gewissen Arbeit bedurfte, um diese fehlerhafte Auffassung zu beseitigen. Als Ergebnisse dieser Arbeiten seien erwähnt: die Möglichkeit von reinen, oft schnell

verlaufenden Pulverumsetzungen (z. B. die sog. Platzwechselreaktionen); der starke Struktureinfluß auf die Reaktionsfähigkeit; die Einwirkung im gleichen Sinne von jeder Art von Gitterumwandlung und von auch sehr geringen Mengen von im Kristall aufgelösten Fremdstoffen. Die einem Gleichgewicht nicht entsprechenden irreversiblen Gitterbaufehler (Fe_2O_3) wurden erkannt, ebenso wie der Einfluß von Änderungen im magnetischen, elektrischen und Bestrahlungszustand auf die physikalisch-chemische Aktivität des Feststoffs. Zu Beginn der zwanziger Jahre machte man beim Studium der Platzwechselreaktionen und der eigentümlichen Regelmäßigkeiten der dem schnellen Reaktionsbeginn entsprechenden Temperaturen und beim Messen der elektrolytischen Leitfähigkeit (Halogenide) die ersten tastenden Versuche, den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Die ersten kinetischen Studien wurden von *G. Tammann*, *W. Jander* und ihren Schülern ausgeführt. Parallel zu diesen Untersuchungen waren solche rein physikalischer Natur gelaufen, welche die exakte Messung der Beweglichkeit im Kristallgitter durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Überführungszahl (*Tubandt*, *Reinhold*, *Jost*) sowie der Selbstdiffusion (*Hevesy*, *Seith*) zum Ziel hatten. Bald bahnte sich auch eine



theoretische Behandlung der kinetischen Vorgänge im Kristallgitter auf Grund der Fehlordnungserscheinungen an, wobei in erster Linie die Namen *Frenkel*, *C. Wagner* und *Schottky* eine führende Rolle spielten.

Trotz jenes Aufschwunges der Chemie des festen Zustands wäre es sehr verfrüh gewesen, von einer annähernd erschöpfenden Behandlung der Probleme zu sprechen. Deren Zahl ist naturgemäß nicht geringer als die der anderen Formen der Materie.

Fricke's experimentelle Meisterschaft wurde für die Entwicklung wichtiger Gebiete sehr wesentlich. Und zwar waren es gerade die Anfangsstadien der Festkörperreaktionen – bei Pulverreaktionen von großer Bedeutung –, die einer exakten Behandlung schwer zugänglich waren und eine ausgedehnte experimentelle Bearbeitung erforderten. *Fricke* drang von der Seite seiner Studien über Hydroxyde her in das der Oxyde und ihrer Reaktionsbereitschaft ein (wie das in ähnlicher Weise auch *Hüttig* vollzog). Er stellte fest, daß bei der Entwässerung von Hydroxyden je nach den Bedingungen recht unterschiedliche Produkte auftraten. Ein chemisch einheitlicher Stoff kann in sehr verschiedenen „Aktivitätsstufen“ vorliegen, und im folgenden legte *Fricke* mittels Lösungskalorimetrie den Wärmeinhalt der „aktiven Stoffe“ fest, wobei sich Mehrwerte bis zu mehr als 10 kcal gegenüber dem „Grundzustand“ ergaben. Bei näherer Betrachtung ergaben sich viele Möglichkeiten, aktive Stoffe herzustellen, die zum Teil schon lange unbewußt angewendet worden waren. Jedesmal, wenn eine chemische Substanz neu entsteht, ist prinzipiell, wie oben erwähnt, mit einem erhöhten Reaktionsvermögen und Energieinhalt auf Grund irreversibler Fehlordnung zu rechnen, wenn es auch nicht immer gelingt, diesen Zustand vor „Ausheilung“ der Störungen zu fassen. *Fricke*'s quantitative Bestimmungen bedeuten einen großen Fortschritt.

Aktive Stoffe treten also z. B. auf bei der Kondensation aus der Gasphase, aus der Lösungsphase bei Dekompositionen, Umwandlungen, beim „Einfrieren“ von Umwandlungen, Bildung von Mischkristallen und ähnlichen Vorgängen. Die Bedeutung der aktiven Stoffe für die Chemie ist vielseitig. Die älteste Anwendung ist die heterogene Katalyse, auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht.

Aber auch bei chemischen Reaktionen, bei denen die aktiven Stoffe selbst umgesetzt werden, war qualitativ gezeigt, daß der erhöhte Energieinhalt stark reaktionsfördernd wirkt, da ja der Anteil reaktionsfähiger Atome exponentiell mit der Energie steigt. Besonders gilt dies für Reaktionen der Grenzfläche, die schon in jedem Fall höheren Energieinhalt zeigt. Daher die starken Auswirkungen der *Fricke*schen Arbeiten auf die Untersuchung der Bildung von Adsorptions- und Oberflächenverbindungen. Aber auch zu anderen Teilgebieten der Festkörperchemie lassen sich Verbindungen von den *Fricke*schen Arbeiten herziehen. Als Beispiele seien hier nur erwähnt der Nachweis eines metastabil erhöhten Wärmeinhalts bei frisch gebildetem Zink-Eisen-Spinell sowie die von ihm vermehrten Beispiele von einer erheblichen Erniedrigung der Bildungstemperaturen von Spinellen durch Verwendung aktiver Ausgangskomponenten. So gelang es *Fricke*, Chrysoberyll zu synthetisieren, was offenbar nur auf diese Art möglich ist.

Eine in vielen Laboratorien eingebürgerte Anwendung *Fricke*scher Forschung ist der von ihm und seinen Mitarbeitern beschriebene „Kupferturm“, wohl die beste Vorrichtung zur quantitativen Entfernung von Sauerstoff aus anderen Gasen, basierend auf der verblüffenden Reaktionsbereitschaft aktiven, auf Kieselgur niedergeschlagenen Kupfers.

Noch eine der letzten Arbeiten *Fricke* hatte eine eingehende Untersuchung der dabei auftretenden Reaktionen mittels der Emaniermethode *Otto Hahns* zum Gegenstand. Diese Methode wurde im *Fricke*schen Institut vielfach angewendet, hauptsächlich von seinem Mitarbeiter *W. Schröder*.

Fricke widmete den irreversiblen Fehlordnungserscheinungen eine Reihe von Arbeiten. Er bediente sich dabei hauptsächlich der Methode der Röntgenlichtinterferenzen und stellte u. a. verschiedene „Verzerrungszustände“ des Kristallgitters als Träger des erhöhten Energieinhalts fest.

Einzelheiten können wir hier nicht behandeln, sondern müssen auf *Fricke*'s zahlreiche Originalarbeiten verweisen, die besser für sein reiches Schaffen sprechen, als je es ein Referent vermag.

Die Entwicklung der letzten 20 Jahre des lange vergessenen und sogar mit Interdikt belegten neuen Chemiegebiets ist enorm. Dazu trugen und tragen bei auch die mehr theoretisch physikalisch orientierten Schulen wie die vorwiegend chemisch orientierten.

Schon sehr früh fand die Technik Erklärungen vorher schwerbegreiflicher Erfahrungen sowie Möglichkeiten, neue Produkte herzustellen oder alte Methoden und Qualitäten zu verbessern. Neue Anwendungsgebiete dieser Art bilden besonders die Pulvermetallurgie und Pulverkeramik.

Dennoch haben sich viele grundlegende Fragen bisher der theoretischen Bearbeitung entzogen, die aber in letzter Zeit aussichtsreich erscheint infolge besserer experimenteller Hilfsmittel, wobei wohl an erster Stelle die Methodik der radioaktiven Indikatoren zu nennen ist; (vgl. z. B. die Arbeiten aus dem Institut für Silikatchemische Forschung in Göteborg.)

Die weitere Entwicklung wird wohl zweckmäßig zunächst über vertiefte Bearbeitung der Teilgebiete gehen, ehe daran gedacht werden kann, einen vollständigen Überblick über die Chemie des festen Zustandes zu geben.

Vordringlich ist die Erforschung des Mechanismus der Festkörperreaktionen. Als Arbeitshypothese hat *C. Wagner* ein Modell aufstellen und berechnen können, das für den Fall von Diffusionsreaktionen mit Ionen hoher Beweglichkeit verifiziert werden konnte. Bei anderen Reaktionen von großem wissenschaftlichen Interesse und technischer Bedeutung, wie z. B. der Bildung von Silikaten und Spinellen, ist es wahrscheinlich, daß man auch mit der Wanderung ungeladener Gruppen, z. B. Oberflächenmolekülen, zu rechnen hat. Gerade hier dürfte, wenn es sich um Reaktionen zwischen feinverteilten Pulvern handelt, eine Domäne der irreversiblen Fehlordnungserscheinungen bei den ersten Stadien der Reaktion vorhanden sein.

Die Bedeutung des neuen Forschungsgebietes sowohl für die reine Wissenschaft als für die Technik liegt auf der Hand. Es handelt sich schlechthin um das physikalisch-chemische Auftreten eines Feststoffs gegen die Umgebung, sei sie fest, flüssig oder gasförmig. Entweder will man in der Praxis den Gegenstand unversehrt behalten oder umgekehrt bei einem technischen Prozeß so leicht wie möglich abreagieren lassen. Es gilt in beiden Fällen und auch bei Anwendung von Katalysatoren die auf die Aktivität einwirkenden Faktoren zu beherrschen, quantitativ und qualitativ. Auch die Industrie begnügt sich heutzutage nicht damit, daß eine Reaktion stattfindet. Sie muß schon aus ökonomischen Gründen auch wissen wie, das heißt, man muß auch den bei festen Stoffen reichlich wechselnden Reaktionsmechanismus kennen. Bei den reaktionsmechanischen Studien ist in erster Linie festzustellen, welche Partikeln es sind, die den Materietransport besorgen, ungeladene oder geladene, und nach welchen Wegen der Transport geschieht. Handelt es sich um Oberflächen- oder Kanalwanderung, oder Gitterdiffusion? Und welche Rolle spielen dabei strukturelle oder rein energetische Gitterstörungen und die stöchiometrischen Fehler der Reaktionsschicht?

Auch hier stoßen wir wieder auf den Namen *Robert Fricke*, der zur Klarlegung auch dieser schwer anzugreifenden Probleme beigetragen hat.

Tief empfinden wir in unserem Arbeitskreis den Verlust seiner Mitarbeiterschaft und nicht weniger den Verlust eines edlen und treuen Freundes.

H. J. Arvid Hedvall, Göteborg.

[A 313]