Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 103 (1922)

Artikel: Die natürliche Form der Stoffe als physikalisch-chemisches Problem

Autor: Kohlschütter, V.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90328

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 25.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Die natürliche Form der Stoffe als physikalisch-chemisches Problem

Prof. Dr. V. Kohlschütter

Es ist mir nicht leicht gemacht, nach dem Ausblick in die grosse Natur, der uns eben erschlossen wurde, Ihre Gedanken zurückzulenken in die engen Zirkel chemischer Arbeits- und Denkweise; aber kein Hintergrund kann vielleicht besser auch den in ihrem Ausmass so viel bescheideneren Erscheinungen, die ich vorzuführen habe, Bedeutung verleihen, als jene Formenwelt, die sich aufbaut auf einem gigantischen physikalisch-chemischen Geschehen, und die zum grossen Teile doch erst verstanden wird aus den unscheinbaren Spuren, die die formgebenden Kräfte im Stoff hinterlassen haben und den Inschriften, die die Mikroskopie des Dünnschliffs als Angaben über ihre Entstehungsbedingungen entziffert. Und noch stehen wir unter dem Nachhall der eindrucksvollen Worte, die der Herr Präsident an uns über die Bedingtheit und Auswirkung des Lebens in der materiellen Form gerichtet hat. So spannt sich für das Auge des Naturforschers in ungeheurem Bogen zwischen zwei Polen das Problem der Form aus — dasselbe Problem, das auf der andern Seite auch den Horizont des naiven Weltbewohners nicht minder wie des Künstlers bestimmt, denn alle Orientierung in der räumlichen Umwelt, in die wir gestellt, gründet sich schliesslich auf unser Auffassungsvermögen und Verständnis für die Form der Dinge.

I.

Was hat die Chemie als Lehre vom individualisierten Stoff zu diesem Problem der Form zu sagen? Welche Fragen hat sie zu stellen?

Man teilt wohl gelegentlich das Gebiet des Chemikers von Nachbarwissenschaften ab, indem man ihm die Behandlung der Stoffe, losgelöst von ihren zufälligen Formen zuweist. Aber die Stoffe erscheinen ihm in irgendeiner Form; welche darf er als

nicht zufällig ansehen? Was ist danach für ihn natürliche Form, was Form überhaupt?

1. Man kann weiter ausgreifen und zur Form alle Zustände mitsamt dem gasigen, flüssigen und gelösten rechnen; hält man sich aber an den eigentlichen Begriff der Form als einer Erscheinungsweise des begrenzten Raumes, so darf man wohl sagen: eine natürliche Form sei jede durch die eigenen Kräfte eines materiellen Systems zustande kommende Stoffanhäufung, die in erkennbarer Weise gegen ihre Umgebung abgegrenzt ist. Die Abgrenzung kann eine Masse Materie als einheitlichen Körper aus dem Raum herausschneiden, oder sie kann im Körperinnern auftreten, d. h. die Körpergrenze ist unter Umständen nebensächlich oder willkürlich, und ein nach aussen unbegrenzt gedachter Raum wird nur von innen heraus durch Aufteilung gewissermassen zur Form belebt. Daher gehört zur Kennzeichnung einer Form auch die Art der Raumerfüllung, die demnach — wenn wir ausdrücklich oberhalb der molekularen Dimensionen bleiben — kontinuierlich oder diskontinuierlich, homogen oder dispers sein kann; molekular-theoretisch aber ist jede Form eine selbständig bis zur Erkennbarkeit abgegrenzte Molekelhäufung.

Dann sind Kristalle und Tropfen sowie Teilchen undefinierbarer Gestalt über und unter der mikroskopischen Abbildbarkeit ebenso natürliche Formen, wie die Zusammenhäufungen und Verknüpfungen von solchen jeder Art und Grösse, einschliesslich der organischen Strukturen und der oft auffälligen, aber nicht zufälligen Ausbildungsweisen mancher Stoffart, von denen im folgenden die Rede sein soll.

2. Hinsichtlich der Beziehung der Form zum individuellen Stoff lassen sich — historisch und noch jetzt — zwei Meinungen oder besser vielleicht Stimmungen verfolgen. Auf der einen Seite eine gewisse Gleichgültigkeit gegenüber der unmittelbaren Erscheinungsform: Der Inbegriff des Wesens eines Stoffes ist die chemische Formel; wenn die Form, in der er auftritt, auch nicht gerade für etwas Zufälliges oder willkürlich Erteilbares gehalten wird, so erscheint sie doch als etwas Akzessorisches und Nebensächliches, das sich über die chemische Natur lagert. Tatsächlich ist ja derselbe chemische Körper in sehr verschiedener äusserer Form erhältlich. Daher auch die lange gehegte Ansicht, dass besondere Kristallisationskräfte den chemischen Stoff zum Kristall zusammenschliessen. Auf der andern Seite freilich weiss

man, dass einem bestimmten Stoff eine bestimmte Form zugeordnet ist, dass die Form ein Ausfluss seiner Eigenart ist. Das ganze reiche Tatsachenmaterial, das die chemische Kristallographie in der Überzeugung vom innern Zusammenhang zwischen Form und Stoffart gesammelt hat, konnte doch schliesslich auch auf den Chemiker strengster Observanz nicht ohne Eindruck bleiben, auch schon bevor die neue Kristallphysik die Verbindung zwischen Kristallstruktur und Molekularkonstitution hergestellt und die Identität der chemischen und kristallbauenden Kräfte erwiesen hat. Die Form, und nicht nur die kristallographisch bestimmbare Form, wird daher zum Kennzeichen der Stoffart, und folgerichtig gilt verschiedene Form bei gleicher Zusammensetzung als Merkmal verschiedenen chemischen Wesens. Die Literatur der präparativen Chemie wimmelt von α, β, γ-Modifikationen und Allotropien desselben Stoffes, die auf Grund der Formverschiedenheit aufgestellt wurden, und noch heute ist z. B. der Brauch nicht ganz geschwunden, kolloide Beschaffenheit eines Produktes als Eigenschaft eines bebestimmten Stoffes anzugeben.

3. So weit beide Anschauungen innerhalb gewisser Grenzen den Tatsachen genügen: Eine einheitlichere Stellungnahme zur Form der Stoffe ergibt sich wohl von unserer Fassung des Formbegriffs aus. Denn in ihr liegt ein Hinweis auf den Gegensatz, die Zustände der Formlosigkeit, wo die Materie keine eigene Abgrenzung hat und zu Einzelmolekeln aufgeteilt ist, und das gibt die Einstellung auf eine bestimmte Betrachtungsweise: Die Form beginnt, wo eine Sonderung im homogen erfüllten Raum auftritt; Form ist infolgedessen ein Zustand, der einen Aggregationsprozess abschliesst; sie wird so zu einem Bestandteil von diesem und er selbst rückt damit in den Vordergrund. Das aber ist die typisch physikalisch-chemische Betrachtungsweise, die im Gebiete der chemischen Vorgänge den einheitlichen Stoff als die Verkörperung des Endzustandes betrachtet, der sich in einem System reaktionsfähiger Körper hergestellt hat; und so wie für die physiologische Morphologie Formbildung eine Lebenserscheinung, die Form selbst ein Entwicklungsprodukt ist, so muss die natürliche Form des einheitlichen Stoffes als das Resultat ihres Bildungsvorganges angesehen werden.

Diese genetische Betrachtung der Form zeichnet ihrer Erforschung den Weg vor. Die chemische Formbeschreibung hat auszugehen von den Zuständen molekularer Unabhängigkeit und Un-

ordnung; sie hat zu untersuchen, wie die Materie aus der Formlosigkeit des Dampfes, der Flüssigkeit und Lösung durch chemische Reaktion oder blosses Absinken der Temperatur zur Entwicklung geformter Körper mit selbständiger Raumerfüllung und Abgrenzung gelangt, und muss die einzelne Form zu verstehen suchen aus den Vorgängen, die zu ihr führen.

Dadurch wird zunächst die Form selbst noch auf eine andere Art zugänglich als durch die blosse chemische und physikalische Anatomie des Objektes. Indem man aber die Eigenschaften zu kennzeichnen sucht, die sich aus der speziellen Aggregationsweise ergeben, zeigt sich eine zweite Aufgabe für eine solche physikalisch-chemische Morphologie: Die Form der Stoffe greift erfahrungsgemäss selbst in das chemische Geschehen ein; sie bestimmt und beeinflusst Ablauf und Ergebnis reaktiver Prozesse, und daher ist auch in dieser Richtung nach dem Zusammenhang zwischen Form und chemischen Tatsachen zu fragen.

4. Und noch ein weiterer bedeutungsvoller Gesichtspunkt ist mit der genetischen Einstellung gegeben: In der molekularen Aufteilung befindet sich die Materie auf ihrem höchsten Energieniveau; der Übergang in andere Zustände erfolgt, wo er möglich ist, unter Verlust freier Energie, und dieser ist am grössten, wenn die ehedem freibeweglichen Molekel sich in Raumgitter eingeordnet haben. Sobald die Verdichtung beim einheitlichen Kristall angelangt ist, der zugleich als Zustand vollkommenster Ordnung und grösster Annäherung der Molekel in jeder Beziehung den Gegenpol zur gasigen und gelösten Erscheinungsart des Stoffes darstellt, ist der Stoff im Hinblick auf eine Zusammenhäufung unter der Wirkung seiner eigenen Kräfte ins Gleichgewicht gekommen. Da aber die Welt nicht von Anfang bis zu Ende aus Kristallmodellen besteht, vielmehr die grösste Mannigfaltigkeit geformten Stoffes uns in anderer Gestalt entgegentritt, so erscheinen alle diese andern Formen als Stationen auf dem Wege von der molekularen Zerteilung zum Kristall. Der Abstand im Energiegehalt zwischen beiden entspricht der Kraft, die den Stoff seiner letzten Verdichtungsstufe zutreibt; wenn diese nicht erreicht wird, so müssen Hemmungen die Stoffverteilung auf höhern Stufen festhalten; es ist daher den Wirkungen nachzugehen, die in den Verdichtungsvorgang eingreifen, den Kräften, die ihn von seinem Endziel abdrängen, den Kristallisationsprozess verzögern, stören, unterdrücken;

daher logischerweise auch denen, die das normale Produkt, den Kristall, hervorbringen. Hierin liegt eine gewisse Umkehrung des Standpunktes; wir fragen nicht: was führt den Stoff zu einer bestimmten Form zusammen? sondern: was hindert ihn, seine normale Form als ausgebildeter Kristall anzunehmen?

Tatsächlich sind die Formen, in denen wir die Stoffe in der Wirklichkeit antreffen, zu einem grossen, wenn nicht zum grössten Teile, Kompromisse zwischen dem Kristallisationsvermögen und dessen Störungen; es sind Gebilde, die nicht ins Formgleichgewicht des idealen Kristalls gekommen sind, wenn viele auch durchaus stabil erscheinen; und hier liegt auch eine der Wurzeln für das unterschiedliche chemische Verhalten gleich zusammengesetzter aber ungleich geformter Stoffe, denn die Reaktionsfähigkeit muss der Energiestufe entsprechen, auf der der Stoff angelangt ist. Solche Formen sind es vor allem, denen die folgenden Darlegungen gelten.

Die ganze Betrachtung findet ihre experimentelle Begründung in der so überaus wichtigen Erkenntnis, die wir namentlich den Herren Debye und Scherrer verdanken, dass selbst die weitestgehende Zersplitterung der Kristallisation, die z. B. zu kolloiden Metallösungen führt, doch noch Bruchstücke übrig lässt, in denen die kristallographischen Elementarkörper erkennbar sind. Die Beseitigung des grundsätzlichen Gegensatzes zwischen amorphen und kristallinen festen Stoffen, die hiermit angebahnt ist, bedeutet eine Befreiung von Beschränkungen in der einheitlichen Betrachtung, die sich zunächst in der Auffassung der Beziehungen zwischen dem Stoff und seiner natürlichen Form für solche Gebilde auswirken kann, die als spezifische Formen sich der Aufmerksamkeit aufdrängen und weder durch ihre chemische Formel noch durch ihre Kristallstruktur irgendwie ausreichend beschrieben sind.

II.

Ich kann hier nicht ausführen, wie die angedeutete Betrachtungsweise tatsächlich eine vollständige Übersicht über die Gesamtheit der Formbildungsvorgänge ermöglicht, wenn sie sich im weitern namentlich auf ihre speziellere Einteilung nach den Ausgangszuständen, aus denen sie erfolgen, gründet. In Teilgebieten, z. B. der Gesteins- oder Metallehre, die von dem formlosen Zustand

des Flüssigen ausgehen, verhilft sie schon jetzt zu einem weitgehenden Verständnis natürlicher Formen.

Gestatten Sie mir dagegen, da mir auferlegt ist hier von eigenen Untersuchungen zu reden, etwas näher auf einige ihrer Anwendungen in Gebieten einzugehen, für die sie noch nicht so einheitlich zur Durchführung gelangt ist. Solche Gebiete grenzen sich ab, wenn als Ausgangszustände der Formentwicklung die homogene Stoffverteilung gewählt wird, wie sie einerseits in der molekularen, ungeordneten Zerteilung des gasförmigen und gelösten Zustandes, anderseits in der atomistischen Ordnung der kristallinen Raumgitter vorliegt.

Hier hat sich nicht nur für eine Anzahl spezieller Stoffe eine Klarstellung des Verhältnisses verschiedener Formen und ihrer Bildungsbedingungen ergeben, sondern auch ein Einblick in allgemeinere formbestimmende Faktoren und ihre Wirkungsweise. Die Beispiele sind zugleich geeignet, einige Eigentümlichkeiten in der Art von Vorgängen, auf denen die Formbildung beruht, zu illustrieren und verdienen auch deswegen Interesse, weil sie das Verhalten einfacher Stoffe unter Bedingungen zeigen, die mir charakteristisch zu sein scheinen für einen grossen Teil von Formungsvorgängen in der belebten und unbelebten Natur und deren Besonderheit mindestens mitbedingen, wenn nicht ausmachen.

1. Nur summarisch will ich mich dabei auf eine Reihe von Untersuchungen beziehen, die an die jedem experimentierenden Chemiker geläufige Erfahrung anknüpfen, dass häufig ein und derselbe Stoff völlig reproduzierbar in verschiedenen Formen auftritt, wenn er nach verschiedenen Reaktionen erzeugt wird. Diese Formen stehen zu einander nicht im Verhältnis irgend einer chemischen oder physikalischen Isomerie; sie sind auch nicht nachträglich ineinander überführbar, sondern erhalten ihren spezifischen Eigenschaftenkomplex nur durch den Bildungsvorgang und mögen daher als „*Bildungsformen*“ bezeichnet werden.

Der Mechanismus ihrer Entstehung ist ganz allgemein der, dass ein Stoff im Augenblick, wo er aus molekularer Zerteilung Formeigenschaften annimmt, dem Einfluss chemischer und physikalischer Faktoren unterliegt, die auf die Form wirken können. Eine Bildungsform ist somit die morphologische Reaktion des Stoffes auf die Gesamtheit seiner Bildungsbedingungen. Wenn dabei die stoffliche Individualität vielfach vor den Einflüssen

anderer Art stark in den Hintergrund tritt, so ist doch den Stoffarten gewissermassen eine verschiedene Plastizität eigen, eine grössere oder geringere Neigung, auf die Umstände zu reagieren, so dass das Problem nach dieser Seite schliesslich doch in eine chemische Frage auszumünden scheint.

Die nachweisbaren Faktoren, mit denen das Kristallisationsvermögen in Wechselwirkung tritt, sind zahlreich; mittelbar oder experimentell bestimmen Temperatur und Konzentration, Gegenwart anderer Stoffe und Beschaffenheit des Mediums, auch wohl mechanische und elektrische Zwangsbedingungen und manches andere die Bildungsform; mehr theoretisch kommen Keimbildungs- und Wachstumsvermögen, Bildungsgeschwindigkeit und Grenzflächenkräfte, Diffusion und osmotische Vorgänge mit ihren mannigfaltigen Abhängigkeiten von den äussern Bedingungen in Betracht.

2. Hierdurch wird ein grosser Spielraum für die Variation von Bildungsformen gegeben; ja, grundsätzlich wäre wohl zu erwarten, dass im Gegensatz zu der Beschränkung, der die Zahl der möglichen Kristallformen nach den kristallographischen Gesetzen unterliegt, für einen einzigen Stoff eine unbegrenzte Menge natürlicher Formen dieser Art existieren müsste. Die Erfahrung scheint insofern dem zu widersprechen, als sich in der Regel bei einem Stoff eine relativ kleine Anzahl typischer Formbildungen heraushebt, so dass man sich erinnert fühlt an die Begrenztheit der Zahl organischer Formentypen, ohne die wohl eine morphologische Systematik überhaupt nicht durchführbar wäre. Es ist dies wohl nur so zu verstehen, dass oft ein Faktor unter denen, die im Bildungsprozess mitwirken, innerhalb gewisser Grenzbedingungen vorwaltet, vielleicht auf Grund des besondern Zahlenwertes einer Stoffkonstanten, an die er anknüpft.

Infolgedessen scheint es nicht undenkbar, dass sich einmal eine Übersicht über die morphologischen Erscheinungen bei einer Stoffart gewinnen lässt, die von den Faktoren ausgeht, welche die dreidimensionale Fortführung des elementaren Raumgitters beeinträchtigen. Die Grundform würde diejenige sein, bei der ein Minimum störender Faktoren in Wirksamkeit getreten, also der ideale Kristall; die Art und Zahl der Störungsfaktoren liefert gewissermassen den Grad der Komplikation und damit den Typus der Störungsform; das Intensitätsverhältnis der einzelnen Faktoren führt zur Spielart innerhalb des Typus.

3. Lassen Sie mich an einem sehr bekannten Beispiel der Stoffbildung aus Lösung eine solche Abstufung in den Typen von Bildungsformen veranschaulichen. Unter den einfacheren anorganischen Stoffen hat von je der kohlensaure Kalk wegen des Reichtums seiner Formen die besondere Beachtung von Kristallographen, Mineralogen, Geologen, aber auch von Biologen gefunden; wegen ihrer Art bot er sich auch mir neuerdings wieder als geeignetes Material zum Studium allgemeiner Verhältnisse an. In die Formenfülle des einen Stoffes bringt bekanntlich die Unterscheidung des rhomboedrischen Calcits und des rhombischen Aragonits die erste Gliederung. Ihr liegt eine rein strukturelle Verschiedenheit in den Elementarkörpern zugrunde, die uns heute nichts angeht; die zahlreichen Kristallgestalten, z. B. des Calcits, gehören bereits in das Gebiet der Bildungsformen. Zwar ist auch der Kristallhabitus, als gesetzmässige Beeinflussung der Ausbildungsart, zuerst eine Funktion der Struktur — Herr Niggli hat unlängst von der chemischen und kristallographischen Koordinationslehre aus höchst fruchtbare Anschauungen hierüber entwickelt — er wird aber auch von den Bildungsbedingungen bestimmt. Zu den wirksamen Umständen gehört besonders die Anwesenheit bestimmter „Lösungsgenossen", als Angriffspunkt ihrer Wirkung aber lässt sich die relative Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Flächen mit Sicherheit bezeichnen. Lösungsgenossen, die den Habitus ändern, müssen schnellwachsende Flächen in langsam wachsende verwandeln. Die unbeeinflusste Form des bei gewöhnlicher Temperatur kristallisierenden Calciumcarbonats ist das Grundrhomboeder des Calcits; wenn durch gewisse Salze flächenreichere Kristalle hervorgerufen werden, so haben wir eine Komplikation des normalen Vorgangs, wenn auch noch keine eigentliche Störung des Kristallisationsprozesses. Allem Anschein nach hat man es mit einer Komplexbildung zu tun, welche die von den Atomen und Jonen bestimmter Flächen ausstrahlende Anziehung gegenüber den Bestandteilen in der Lösung teilweise abblendet, so dass hier ein vor allem chemischer Einfluss besteht.

4. Eine Steigerung des Effektes zeigt sich, wenn die kristallisierende Substanz gleichzeitig anwesende Stoffe adsorbiert, wie es namentlich bei kolloiden Beimengungen der Fall ist. Die chemische Beziehung zum Lösungsgenossen tritt hier oft ganz zurück; die Formbeeinflussung aber geht von den fremdstofflichen Adsorptionsschichten aus, die sich am wachsenden Kristall bilden. Zunächst

vermag die Kristallisationskraft unter Umständen über solche Störungen hinwegzuwirken und die ausscheidbare Materie noch zu normal begrenzten Polyedern zusammenzuführen; diese sind aber schon nicht mehr regelrechte homogene Kristalle, sondern bis zu einem gewissen Grade disperse Körper. Bei stärkerem Fremdstoffgehalt entwickeln sich ein- oder zweidimensional verzerrte Kristalle, bis schliesslich eigentümlich garbenförmige oder blumenartig aufgeblätterte Bildungen erscheinen.

Zur Beeinflussung des Wachstums bestimmter Flächen tritt hier eine Verteilungswirkung des kolloiden Fremdstoffes für den kristallisierenden Körper, die zum Teil auf einer Begünstigung der Entstehung neuer Keime unter gleichzeitiger Unterdrückung ihres Wachstums beruht. In höchst gesteigertem Masse liegt diese Wirkung jenen kolloiden Bildungen zugrunde, die die eigenartigen Aggregationsformen pathologischer Konkremente oder gewisser Kalksinter bedingen. Bei einigen Bildungsformen anderer Stoffe wird sie noch zu erwähnen sein; jedenfalls liegt in ihr ein sehr weit verfolgbarer formbestimmender Fremdstoffeffekt vor.

5. Einen noch wesentlich höhern Grad der Abweichung vom normalen Calcitkristall repräsentieren Körper, die meist als „Kristallite“ bezeichnet werden, am sinngemässesten aber vielleicht nach Vogelsangs Vorgang „Kristalloide“ zu nennen wären, wenn dieser Name durch eingewurzelten Gebrauch nicht schon anders festgelegt wäre. Es handelt sich dabei nicht um die durch übereilte Kristallisation entstehenden skelettartigen Verkümmerungsformen echter Kristalle, noch um Körper, die durch Gegeneinanderwachsen in der Annahme ihrer gesetzmässigen polyedrischen Gestalt behindert wurden, wie die Strukturelemente erstarrter Schmelzen, die beide unter dem Namen Kristallite gehen. Gemeint sind vielmehr charakteristisch gegliederte, vielfach höchst symmetrisch gebaute Einzelindividuen, oft von zierlichster und reizvollster Gestalt an den Grenzen mikroskopischer Sichtbarkeit, die langsam auch aus Lösungen entstehen. Sie scheinen Produkte einer selbständigen Entwicklung zu sein, denn sie wachsen — aber sie wachsen nicht wie Kristalle durch fortlaufende Stoffanlagerung zu sich selbst ähnlichen Körpern, sondern häufig unter reicherer Ausgestaltung ihrer Körperform, und anderseits sind es nicht mehr oder minder zufällige Aggregate aus Formelementen, die auch isoliert auftreten. Man ist versucht, sie als eine Art anorganischer

Organismen zu kennzeichnen; jedenfalls erinnert die Gliederung ihrer Gesamtmasse oft an organische Formen, und als Modelle oder wohl gar vermeintliche Grundlagen solcher haben Kalkgebilde dieser Art wiederholt biologisch eingestellte Beobachter — ich nenne nur Bütschli — beschäftigt.

Das Mittel, sie hervorzurufen, ist gewöhnlich ebenfalls der Zusatz wesensfremder Lösungsgenossen; Fremdstoffe gehen auch in sie über, aber der Gehalt daran ist nebensächlich und zufällig und macht nicht das Wesen der Form aus. Der Vorgang ihrer Entstehung ist ziemlich kompliziert. Keimverteilung und Wachstumsbeeinflussung durch Adsorptionsschichten spielen dabei ebenso eine Rolle, wie bei den vorher erwähnten Formen; wichtiger aber scheint — im speziellen Falle des kohlensauren Kalkes — die vorausgehende Bildung eines unbeständigen Hydrates zu sein, dessen Zerfallsmaterial vom Augenblick des Auftretens an einem Jneinander chemischer, osmotischer, kapillarer Vorgänge ausgesetzt ist, wie es bei einigen später zu erwähnenden Erscheinungen noch etwas übersichtlicher in seinen Grundlagen zutage treten wird.

III.

1. So lehrreich für die Erkenntnis der Ansatzstellen der Formungswirkungen die eben behandelten Bildungsformen sind: an Bedeutung und Mannigfaltigkeit werden sie übertroffen von solchen, bei denen die typische Form nicht in isolierten polyedrisch umgrenzten oder charakteristisch gegliederten Individuen, sondern erst in grössern Aggregationen und durch das Zusammenwirken vieler Einzelteile oder Teilchen zum Ausdruck kommt. Die natürliche Form, die sich bisher in der Gestalt einzelner Objekte ausprägte, wird jetzt mehr zum Zustand, dessen Beurteilung nicht an einen Körper von bestimmter Ausdehnung gebunden ist; die Abgrenzung im Körperinnern, die Art der Raumerfüllung und innere Verknüpfung der Teile werden zum Hauptmerkmal.

Wenn ein Stoff wie Silber einmal als metallischer Regulus auftritt, ein andermal als kristalline Kruste oder spiegelnder Beschlag, als schwarzes Pulver oder Fadengeflecht, wie in manchen natürlichen Vorkommnissen, so sind das alles verschiedene Bildungsformen im letzteren Sinne.

Bei ihrer Entstehung sind dieselben Faktoren am Werke, die den Habitus von Kristallen beeinflussen und die geformten nicht-

kristallinen Gebilde hervorbringen. Auch bei ihnen handelt es sich um eine Störung des normalen Kristallisationsprozesses, die am durchgreifendsten ist, wenn die Verdichtung aus dem molekularen Zustande in irgend einem Medium auf den höchsten Stufen kolloider Zerteilung festgehalten wird. Eine solche stellt selbst wieder einen Ausgangszustand dar, von dem aus der Stoff einer weitern Aggregation zustrebt. Als ein Extrem entstehen so die kolloiden Strukturen, die sich aus ultramikroskopischen Teilchen aufbauen; die Aufstufung in den Dimensionen der Teilkörper aber und die verschiedene Art, in der sie zum neuen Körper zusammengefasst werden, ergeben die mannigfachsten Variationsmöglichkeiten. Die nähern Umstände, unter denen ein Bildungsprozess dieser Art abläuft, pflegen obendrein von vornherein eine grosse Zahl von Komplikationen einzuschliessen, so dass die Entstehung zahlreicher Formentypen und mannigfacher Spielarten innerhalb derselben verständlich wird.

2. Einigermassen einfache und übersichtliche Verhältnisse trifft man an, wenn die Bildung von Stoffen aus der molekularen Zerteilung eines Dampfes inmitten eines neutralen Gases erfolgt. Die Konzentration und die Natur des letzteren bestimmen dann den Grad der Zerteilung, bei dem die Verdichtung stehen bleibt, und die daraus sich entwickelnden Häufungsformen. Das Medium wirkt hier lediglich stoffverteilend, und zwar sind es vor allem die Stösse der Gasmolekel gegen die sich bildenden Teilchen, die Einfluss gewinnen.

Dieser Wirkungsfaktor hat sich sehr anschaulich ergeben in der mikroskopischen Verteilungsform der Kondensationsprodukte von Metalldämpfen, sowie der ultramikroskopischen Struktur von Ablagerungen, zu denen sich durch elektrische Atomstrahlen zerstäubte Metalle oder der durch chemische Umwandlung aus Phosphordampf erzeugte rote Phosphor verdichten, und recht instruktive Bildungsformen werden gewonnen, wenn durch Verdampfung und Oxydation von Metallen im Lichtbogen Oxyde zunächst als Rauch erzeugt und dann elektrisch niedergeschlagen werden: Die lockern Massen stellen vollkommene Analoga der aus kolloiden Lösungen koagulierenden Gele dar, unterscheiden sich von solchen aber dadurch, dass sie bei ihrer Bildung den mannigfaltigen Wechselwirkungen mit der Flüssigkeit entzogen waren, die die eigentlichen kolloiden Strukturen beeinflussen; sie bringen daher das Aggre-

gationsvermögen der Materie in seiner Abhängigkeit vom zerteilten Stoff selbst viel reiner zur Anschauung als diese.

3. Einen Schulfall für die komplizierte Entstehungsweise mancher spezifischen Formen über den Zwischenzustand kolloider Zerteilung im flüssigen Medium stellt die Bildung der glänzenden Silberablagerungen dar, die der Herstellung der von uns täglich benutzten Spiegel zugrunde liegt. Hier handelt es sich darum, das Metall aus der Lösung einer seiner Verbindungen in festhaftender Schicht mit seinem typischen Reflexionsvermögen auf Glas niederzuschlagen. Dies wird erzielt, indem die Silberabscheidung durch eine auch in ihrem chemischen Mechanismus schon kunstvoll abgestimmte Reaktion mittels „oberflächenaktiver“ Stoffe, die sich in der Grenzfläche der Flüssigkeit anreichern, an die Glaswand verlegt wird. Das Reduktionsmittel selbst oder kolloide Nebenprodukte bewirken hier als Adsorptionsschicht eine Verteilung der Keime und behindern zugleich deren Weiterwachsen, während sie selbst allmählich durch die Reaktion aufgezehrt werden und die primäre Bildung kolloiden Metalls sofort zur Koagulation weiterschreitet. So bedingt eine uhrwerkartige Verzahnung chemischer und kapillarer Vorgänge die besondere Ausbildungsart, denn das Wesen dieser Silberform liegt darin, dass eine disperse Haut aus Teilchen von kolloiden Dimensionen in flächenhafter dichter Lagerung entsteht, wodurch die Eigenschaften des kompakten Metalls im Gegensatz zu sonst aus Lösung entstehenden Abscheidungsformen in gewissem Umfange zur Geltung gebracht werden.

4. Die speziellen Formungseffekte bei den angeführten Beispielen kommen also zustande, indem das Streben zur Kristallbildung in Konkurrenz mit andern Kräften tritt. Dabei prägt sich in einer Stufenfolge von Aggregationsformen eine kontinuierliche Wirkungsreihe aus, an deren einem Ende das Kristallisationsvermögen fast unbeeinträchtigt waltet, auf den weitern Stufen noch merkbar vorherrscht, allmählich zurücktritt und am andern Ende schliesslich völlig unterdrückt erscheint. Namentlich gut hat sich dies unter den besondern Bedingungen der elektrolytischen Metallabscheidung, die ja nichts anderes als ein lokalisierter Kristallisationsprozess ist, verfolgen lassen. Aber auch auf jenen letzten Stufen macht sich die Kristallisationskraft noch in positiven Wirkungen geltend: sie gibt der Stoffzusammenlagerung auch da eine Richtung, wo eine eigentliche Kristallgestalt weder im ganzen

noch in einzelnen Strukturbestandteilen erkennbar ist. Die „gerichtete Koagulation“ gewisser kolloider Lösungen, über die wir durch eine Untersuchung Herrn Wiegners an Vanadinsäure- und Fibrinsolen Wichtiges erfahren haben, gehört als formbestimmender Faktor in diesen Zusammenhang, und vor allem sucht eine „Sammelkristallisation“ den Stoff aus der instabilen Anordnung in einer Störungsform dem erst im einheitlichen Kristall erreichten Gleichgewicht zuzutreiben. Auffällige mechanische Kontraktionserscheinungen, die an manchen elektrolytischen Niederschlägen beobachtet werden, sowie optische und elektrische „Nachwirkungen“ in dünnen Häuten sind nachträgliche Formänderungen, die auf einer solchen beruhen.

5. Die für eine jede der betrachteten Formen charakteristische Raumerfüllung und innere Abgrenzung entsteht dadurch, dass die Verdichtung auf einer bestimmten Zerteilungsstufe abgebremst wird und die Einzelteilchen in bestimmter Art zu einem neuen Körper zusammengefasst werden. Diese erste Dispersität wird aber häufig unterlagert von einer zweiten innerhalb der Teilchen selbst; von den verschiedenen Möglichkeiten ihres Zustandekommens sei eine gezeigt, wo die Verhältnisse chemisch besonders einfach liegen.

Elementares Arsen existiert in zwei Modifikationen: einer gelben, nicht metallischen, von der Dichte zirka 2, die regulär kristallisiert und äusserst instabil ist, sowie einer grauen, metallischen, von der Dichte zirka 5,7, die in ausgebildeten hexagonalen Kristallen durch Sublimation erhalten wird. Diese graue Modifikation wird in vielen typischen Bildungsformen angetroffen: als schwarzer Spiegel durch Niederschlagung aus verdünntem Dampf und durch Zersetzung von Arsenwasserstoff an einer Fläche, als braune Fällung bei der Reduktion gelöster Verbindungen, als grauschwarzes Pulver aus Rauch. In allen Fällen bildet sich zuerst, wenn auch sehr vorübergehend, die unbeständige gelbe Modifikation. Mit ihr wird die Form des Produktes durch die Reaktionsbedingungen im Rohbau angelegt; sehr rasch jedoch erfolgt die Umwandlung der gelben Form unter Zusammenbruch ihres regulären Raumgitters, und die Folge ist, dass nunmehr jedes kristalline Strukturelement der Bildungsform eine Pseudomorphose von grauem nach gelbem Arsen darstellt, somit ein disperses Metallkorn, denn das Volumen bleibt im grossen und ganzen unverändert, während doch die Dichte des den Raum erfüllenden Stoffes von 2 auf 5,7 gestiegen ist. Die

Teilchen des dispersen Korns sind aber selbst in eine regelmässige Anordnung gebracht auf Grund der Stoffverteilung im ursprünglichen regulären Kristall, dessen äussere Form ihnen eine bestimmte Lagerung angewiesen hat. An den Umwandlungsprodukten grösserer Individuen lässt sich gut beobachten, was auch mit den kleinern Teilchen geschieht: von der Mitte der Flächen aus ist Material in das Innere gesunken; so dass die Pseudomorphosen symmetrisch deformierte Gebilde darstellen, die nach Aussehen und auch Wesen an die früher erwähnten gegliederten „Kristalloide" von Calciumcarbonat erinnern. Zugleich wird verständlich, dass solche Bildungsformen auf Grund ihrer pyknometrisch ermittelten Dichte mehrfach als besondere Modifikationen angesehen wurden, denn jedes pseudomorphe Korn schliesst einen bestimmten Bruchteil unzugänglichen Hohlraumes ein.

6. Verwandt mit diesen Vorgängen der Entstehung gesetzmässig gegliederter Formen durch polymorphe Umwandlung ist die Formbildung durch thermische Zersetzung von festen Verbindungen, die wiederum für Silber systematisch studiert wurde; ein Verständnis der dabei entstehenden unterschiedlichen Formen war auch hier selbst in Einzelheiten auf derselben Grundlage möglich:

Das im ursprünglichen Raumgitter einer Verbindung regelmässig verteilte Metall muss beim Zusammenbruch des Gitters infolge der Entfernung der andern Bestandteile sich neu aggregieren. Dies geschieht in einer von der vorherigen Verteilung vorgezeichneten Ordnung im Raum des ehemaligen Kristalls, wobei die sonstigen Bedingungen der von Fall zu Fall verschiedenen Reaktionen als formbestimmende Umstände mitwirken, so dass jede Verbindung eine spezifische Bildungsform liefert.

Ähnliches spielt übrigens auch bei der auf etwas andern chemischen Grundlagen beruhenden Abscheidung von Silber aus festen Verbindungen in den Prozessen der photographischen Bildentwicklung eine Rolle, für die die spezifische Form, in der das Silber auftritt, von unmittelbarer praktischer Wichtigkeit ist.

IV.

Bei den bisherigen Erscheinungen hatte für den Formeffekt mehrfach schon ein Moment Bedeutung, das noch eine kurze Sonderbetrachtung verdient, nämlich die örtliche Bindung des Bildungsvorgangs, im Gegensatz zu seinem Ablauf im gleich-

artig erfüllten Raum. Eine solche kann veranlasst sein durch Verlegung der Reaktion in eine Grenzfläche, oder dadurch, dass der Formbildungsvorgang von einem kristallinen Körper ausgeht, und auch noch andere Grundlagen haben; um das Gemeinsame und Besondere derartiger Vorgänge hervorzuheben, fasse ich sie als „*topochemische*“ Prozesse zusammen. Sie sind von speziellem Interesse, weil ein grosser Teil natürlicher Formbildungen sich unter solchen topochemischen Bedingungen vollzieht, denn bei den Wachstums- und Erneuerungsvorgängen im tierischen und pflanzlichen Organismus oder bei Umbildungen im Mineralreich erhält ein neues chemisches Produkt häufig nur dadurch seine spezifische Form, dass es an der Stelle oder im Raum seiner Muttersubstanz auftritt.

Ich will daher noch an einigen Beispielen zeigen, wie die Entstehung besonderer Formen von diesem Gesichtspunkt aus verständlich wird; sie erlauben zugleich, einige eigenartige Wirkungen zu erkennen, die die natürliche Form umgekehrt auf chemische Prozesse ausübt.

1. Einer der schönsten Erfolge der an Ergebnissen so reichen röntgenometrischen Methode der Herren Debye und Scherrer ist die Ermittlung der Raumgitterstruktur des Graphits und der Nachweis, dass zwischen Graphit und „amorphem“ Kohlenstoff, wie er etwa im Russ vorliegt, kein chemischer Unterschied besteht. Graphit und Kohle erscheinen danach nur als verschiedene Bildungsformen derselben Modifikation des schwarzen Kohlenstoffs, wie ich auch aus einem reichhaltigen chemischen Tatsachenmaterial im Rahmen der hier benutzten Anschauungen ableiten konnte. Damit entsteht aber die Frage, durch welche Bedingungen die Bildung von festem Kohlenstoff entweder auf den graphitischen oder den russartigen Typus gelenkt wird, denn die beiden Arten treten selbst noch wieder in mannigfaltigen Ausbildungsformen auf.

Das Debye-Scherrersche Strukturbild liefert für die Graphitbildung die Bedingung, dass 1. eine Verkettung von Kohlenstoffatomen in lückenlos von Sechsringen bedeckten Ebenen, und 2. eine Übereinanderlagerung derartiger Ebenen unter vertikaler Verbindung erfolgt. Wo die ausgedehntere Entwicklung dieses Raumgitters gestört wird, kommt es nicht zur Bildung von typischem Graphit, sondern das aus zusammengehäuften Raumgitterbruchstücken bestehende Reaktionsprodukt stellt amorphe Kohle dar.

Die physikalisch-chemische Analyse der künstlichen und natürlichen Graphitbildungsprozesse lehrt nun, dass überall da, wo Kohlenstoff sich aus einem molekularen Zustand durch Vorgänge abscheidet, die irgendwie örtlich gebunden sind, Graphit entsteht, weil dann die Entwicklung des normalen Gitters begünstigt wird.

Besonders instruktiv tritt dies zutage, wenn man die Kohlenstoffbildung etwa durch Zersetzung von Kohlenoxyd an metallischen Kontaktflächen vor sich gehen lässt, wo sie bereits bei 500° erfolgt. Dieselbe Reaktion liefert dann unter gleichen äusseren Bedingungen je nach der Ausgestaltung des Reaktionsortes graphitischen oder russartigen Kohlenstoff, und das Produkt trägt deutlich den Stempel der topochemischen Bildungsbedingungen, insofern es die Beschaffenheit des Reaktionsortes wiederspiegelt. Eine dünne elektrolytische Nickelschicht von bestimmter Struktur, die die Kohlenoxydspaltung katalysiert hat, lässt nach ihrer Lösung in Säure einen dünnen Graphitbelag zurück, der in allen Einzelheiten ihrer Form entspricht, während ein lockeres Nickelpulver Kohlenstoff liefert, der einen ziemlich russartigen Eindruck macht.

Wenn sich anderseits in flüssigem, kohlenstoffreichem Eisen die Kristalle eines instabilen Karbids, des sog. Zementits, langsam ausbilden, so scheiden sie durch chemischen Zerfall Kohlenstoff von ihren Umgrenzungen aus ab, der in der umgebenden Schmelze als „Garschaumgraphit“ aufsteigt oder bei deren Erstarren die Karbidkristalle bedeckt, wie das Schliffbild deutlich zeigt. Auf den Kristallflächen sind die topochemischen Voraussetzungen für die Entwicklung des Graphitgitters gegeben; wird aber den Karbidkristallen durch rasche Abkühlung zunächst keine Zeit zum Zerfall gelassen und werden sie dann nachträglich längere Zeit erhitzt, so flockt der Kohlenstoff inmitten des ganzen Raumes der Kristalle in der russartigen Form der sog. „Temperkohle“ aus, weil sich hier seine Bildung nicht an eine Fläche gebunden, sondern in einem grössern Volumen vollzieht; es findet eine Reaktion unter gleichen Bedingungen wie bei der eigentlichen Russbildung in einem Gasraum statt; der Gegensatz von Ortsreaktion und Raumreaktion tritt also hier sehr einleuchtend hervor.

Kohlenstoff von graphitischem Typus lässt sich durch gewisse Oxydationsmittel in eine eigentümliche Substanz, die sog. Graphitsäure verwandeln, die äusserlich die Form des Ausgangsmaterials zeigt, aber nur eine hochdisperse Pseudomorphose nach dem Graphit

darstellt. Ihre chemische Bildung ist schon durch die strukturelle Eigenart des graphitischen Kohlenstoffs bedingt, sie selbst aber liefert beim Erhitzen unter Versprühen und Gasentwicklung Kohlenstoff in Form eines samtschwarzen, äusserst lockeren Russes, in dem das Raumgitter des ursprünglichen Graphits, man möchte glauben, bis zu den Elementarkörpern pulverisiert erscheint. Lässt man aber Graphitsäure in derselben Weise sich unter nur mässigem mechanischen Druck zersetzen, so entsteht Kohlenstoff, der auch als Masse graphitische Beschaffenheit aufweist: durch die Kompression vollzieht sich die Kohlenstoffbildung wieder unter Bedingungen, die eine ausgedehntere Raumgitterentwicklung ermöglichen.

So liefern gerade die Verhältnisse bei der Kohlenstoffbildung ein ausgezeichnetes Beispiel für die gegenseitige Bedingtheit von Form und Reaktion und für eine topochemische Reaktionsfolge, die noch weiter in das Gebiet der rein chemischen Vorgänge verlängert werden kann, wenn man berücksichtigt, dass der bei der Bildungsreaktion in atomistischer Isolierung auftretende Kohlenstoff selbst erst durch eine Kontaktfläche zur Ausscheidung und zum Ringschluss gebracht wird.

2. Mehr in den Raum zurück führen die folgenden Vorgänge, die dennoch örtlich gebunden bleiben.

Wird eine kristallisierte Verbindung, aus der durch Ab- oder Umbau ein unlöslicher Stoff entstehen kann, während sich die Nebenprodukte lösen, in eine geeignete Reaktionsflüssigkeit gebracht, so schreitet die Reaktion von aussen nach innen in den Kristall fort, und unter passenden Umständen wird dieser unter Erhaltung seiner äusseren Form in eine Substanz umgewandelt, die in gleichartiger, disperser Verteilung den Raum des ursprünglichen Kristalls erfüllt. Bei sonst vergleichbaren Bedingungen hängen dann Verteilung und Aggregationsart des neuen Stoffes von derjenigen im ursprünglichen Raumgitter ab. So lassen sich feste Kupfersalze (z. B. basisches Sulfat, einfaches Sulfat, Doppelsulfat) mit Basen pseudomorph zu Hydroxyd umsetzen, dessen Teilchen bei wachsender Molekulargrösse des Ausgangskörpers mit abnehmender Dichtheit zu einem zunehmend lockeren oder luftigen Innenbau zusammengefügt sein müssen, da sie sonst den Raum ihrer Stammkristalle nicht gleichartig ausfüllen könnten. Die verschiedene Dispersität des Hydroxyds verschiedener Herkunft äussert sich nun

auffallenderweise auch in ihrem chemischen Verhalten: Kupferhydroxydniederschläge gehen gewöhnlich unter der Reaktionsflüssigkeit alsbald freiwillig in Oxyd über; die Geschwindigkeit dieser Umwandlung aber stuft sich bei den drei pseudomorphen Körpern derart ab, dass sich das Produkt aus dem basischen Salz praktisch überhaupt nicht, das aus Doppelsulfat ähnlich schnell wie aus Lösung gefälltes Hydroxyd verändert, das aus einfachem Sulfat in der Mitte steht. Chemisch betrachtet, handelt es sich bei dieser Wasserabspaltung um eine jener Kondensationsreaktionen auf Grund der amphoteren Natur der Verbindung, wie sie bei so vielen Molekelvergrösserungen in der Chemie etwa der Polysäuren oder auch der Eiweisskörper und Zucker eine Rolle spielen. Die nähere Untersuchung hat jedoch ergeben, dass sie selbst bei diesem chemisch sehr einfachen Körper an bestimmte Dimensionen der Teilchen und eine gewisse Art ihrer Lagerung gebunden ist; eine rein chemische Reaktion hängt somit von einer feineren Differenzierung der dispersen Form der Stoffart ab und wird durch diese unter Umständen vollständig unterbunden, oder: verschiedene Formen des gleichen Stoffes verhalten sich wie verschiedene Verbindungen.

3. Am Beispiel des Kupferhydroxyds hat sich zugleich verfolgen lassen, wie sich die Form einer Substanz bei Reaktionen noch in einer andern Richtung auswirkt. Die Verbindung lässt sich auf elektrochemischem Wege in verschiedenen Spielarten erhalten, deren Beschaffenheit sehr genau durch die Strombedingungen und die Konzentration des Elektrolyten abgestuft und definiert werden kann. Gehen diese Formen nun in Reaktionen ein, bei denen sich unmittelbar aus dem festen Stoff neue feste Stoffe bilden, so führt dieser an den Ausgangskörper gebundene, also topochemische Vorgang zu Umsetzungsprodukten, die wiederum als Bildungsformen unterscheidbar sind. Die primären Formen werden dadurch in gewissem Sinne zu chemischen Individualitäten erhoben; sie stellen eine Art homologer Grundsubstanzen dar, von denen sich andere Körper ableiten, die ihre Eigenart von dem ursprünglichen Stoff erhalten. So sind einer bestimmten Hydroxydform bestimmte Formen von Oxyd, Oxydul, Sulfid und Sulfür zugeordnet; jeder Ausgangsform schliesst sich demnach eine gewissermassen formhomologe Reihe an — eine Beziehung, deren Bedeutung für natürliche Vorgänge wohl ohne weiteres einleuchtet, zumal wenn man den Zu-

sammenhang zwischen Reaktionsverlauf und Form im Auge behält, der eben beim Kupferoxyd berührt wurde und sich bei einer diesem chemisch nahe stehenden Substanz noch einmal von etwas anderer Seite zeigt.

Bleioxyd existiert in einer roten und einer gelben Form, von denen im gewöhnlichen Temperaturbereich die rote stabil ist. Gleichwohl können sich im flüssigen Medium bei Raumtemperatur beide Formen nebeneinander bilden. Es hat sich nun herausgestellt, dass das instabile gelbe Oxyd immer unmittelbar aus molekularer Lösung entsteht, wie es der Stufenregel entspricht, dass dagegen rotes auf nassem Wege nur erscheint, wenn primär ein ebenfalls instabiles Hydrat zur Ausscheidung gebracht wird, und zwar muss dieses in einem bestimmten Zerteilungszustande auftreten oder, allgemeiner und richtiger, es müssen bestimmte topochemische Reaktionsbedingungen herrschen: deutlich kristallisiertes Hydrat wandelt sich überhaupt nicht um, aus seinen dispersen Formen aber entsteht unter Überschlagung der sonst gewöhnlich sich einstellenden instabilen gelben Stufe direkt rotes Oxyd. Durch eine bestimmte Form wird also ein Widerstand gegen die Annahme des den Stabilitätsbedingungen entsprechenden Zustandes beseitigt und damit zugleich ein grösserer Energiebetrag aus der Reaktion zur Verfügung gestellt.

Die Form, mit der der Stoff in die Reaktion eintritt, vermag somit den Reaktionsverlauf zu lenken; sie hat die Funktion eines Apparates, der nicht nur die chemischen Kräfte der Substanz in bestimmter Richtung und mit bestimmter Ausbeute überträgt, sondern darüber hinaus wie eine Werkzeugmaschine auch die Ansatzweise der Kraftwirkungen zur Erreichung eines bestimmten Effektes regelt.

Ich möchte am Ende dieser Aufzählung experimenteller Erfahrungen meine chemischen Fachgenossen fragen: Liegt in diesen Wechselbeziehungen zwischen Form und Reaktion vielleicht eine Ursache dafür, dass manche künstliche und natürliche Produkte als chemische Individuen völlig identisch und doch nicht das Gleiche sein können? Ein Seitenblick auf den Kautschuk oder den Zellstoff und die Stärke liegt nahe. Ist es undenkbar, dass die Übereinstimmung herzustellen wäre, wenn es gelänge, topochemische Reaktionsbedingungen der gleichen Art, wie sie die Pflanze benutzt in die chemische Synthese einzuführen?

V.

Ich habe Ihnen Gesichtspunkte anzudeuten versucht, unter die sich, wie ich glaube, das Problem der Erscheinungsform der Stoffe einheitlich stellen lässt, und habe an einer Auswahl von Beispielen einige der Mittel gezeigt, deren sich die Natur bedient, um den Stoff mit und ohne Benutzung seiner Individualität zu gestalten. Erlauben Sie mir, diese Darstellung, durch die der ganze Gegenstand dem einen oder andern vielleicht als eine blosse Spezialitätensammlung erscheint, durch eine Bemerkung über die allgemeine Art seiner Bearbeitung sowie ihre Ziele und Grenzen abzuschliessen.

Das grundsätzliche Hilfsmittel sich aus der beängstigenden Mannigfaltigkeit der Formen zu retten, liegt in ihrer genetischen Betrachtung. Diese verweist auf die physikalisch-chemische Untersuchungsmethode, die sich der Vorgänge zu bemächtigen sucht und die Zustände nur als deren Vollendung wertet. Um mit ihr die natürlichen Formen zu erforschen, kann man, wie es die angeführten Beispiele beleuchten sollten, einen doppelten Weg einschlagen. Man kann verfolgen, wie die Materie aus den Zuständen molekularer Zerteilung und Unordnung normalerweise Formzustände aufsucht, und in diesen Vorgang nach und nach einzelne, die Stoffverteilung bestimmende und leitende Faktoren eingreifen lassen — gleichsam eine Fuge spielen, bei der ein Register nach dem andern gezogen wird. Es ist dies das allgemeinere und systematischere Verfahren und scheint als solches den unbedingten Vorzug zu verdienen; tatsächlich erreicht es aber infolge der grossen Zahl zu berücksichtigender Wirkungen bald die Grenze seiner Anwendbarkeit, wenn man über einzelne Störungsfaktoren hinausgeht. Infolgedessen führt es vielfach weiter, von einem bestimmten Objekt auszugehen und durch Analyse der bei seiner Bildung mitwirkenden Umstände das Verständnis gerade dieser Form zu suchen. Auch bei diesem Verfahren ist das Ziel ein allgemeines, sobald man sich dazu versteht, selbst in der vereinzeltsten Form eine Art Symbol zu sehen — nicht in dem Sinne eines Paradigmas, das Analoges vertritt, denn die Kombination von Wirkungen, die die eine Form hervorgebracht hat, wiederholt sich vielleicht kaum ein zweites Mal — sondern in dem einer Veranschaulichung für Mögliches.

Die analytische, chemisch und physikalisch anatomische Untersuchung eines geformten Produktes hat dabei meist nur so viel

Bedeutung, als sie gestattet, aus strukturellen Merkmalen rückwärts den Vorgang zu konstruieren, der zu ihm geführt hat. Man kann das Wesen natürlicher Formen der behandelten Art nicht durch Abtasten und Ausmessen erfassen und nicht durch eine chemische oder physikalische Formel wiedergeben. Die eigentliche Form ist der Inbegriff der Auswirkungen ihrer Bildungsfaktoren in der für den bestimmten Fall charakteristischen Verflechtung, oder auch: diese Verflechtung ist die Form selbst.

Die physikalische Chemie hat die Aufgabe und die Mittel, die Fäden des Geflechtes blosszulegen, die treibenden Kräfte und bedingenden Umstände, die bei der Formentwicklung mitsprechen, aufzudecken, ihre Gesetze zu ermitteln und die Richtung und Intensität ihrer Wirkungen zu bestimmen; aber auch sie kann keinen zusammenfassenden Ausdruck für eine Form liefern, vielfach schon deswegen nicht, weil es sich nicht um Gleichgewichtszustände zu handeln pflegt.

Die natürliche Form ist ein Objekt angewandter physikalischer Chemie, aber ihr eigentliches Problem ist schliesslich ein solches sui generis.

Der Theoretiker wird hiernach die Morphologie der Stoffe als eine Angelegenheit niedern Ranges ansehen; eine wichtige Funktion wird man ihr gleichwohl nicht absprechen können. Sie hat im Reiche der stofflichen Erscheinung die Mechanismen der Einzeleffekte zum Organismus ihrer Gesamtwirkung zusammenzuschliessen und die Materie von der Abstraktion der chemischen Formeln und Gleichungen zur Handgreiflichkeit ihrer Raumbeanspruchung zu begleiten. Denn die Ungleichgewichts- und Störungsformen zwischen Molekeln und Kristallen sind es eben, mit denen sich alles Bemühen um die Erkenntnis natürlicher Bildungen ebenso auseinanderzusetzen hat, wie das Tagewerk der praktischen chemischen Arbeit.

Ihre Verallgemeinerungen, gewissermassen die Gleichungen für gegebene Formen muss die Morphologie in typischen Formbildern suchen, die in der Vorstellung auf Grund gewissenhafter Analyse von Einzelerscheinungen zu entwickeln sind. In ihnen müssen die Sonderfälle mit ihren Abwandlungen aufgehen, und aus ihnen heraus muss die vorstellungsmässige Synthese für den konkreten Fall vollzogen werden. Hierbei wird ein gewisses „Formgefühl“ nicht entbehrt werden können, — wenn es nicht als allzu pathetisch empfunden wird: etwas von dem, was Goethe „exakte sinnliche Phantasie“

nennt, muss in die Betrachtung der Formen gebracht werden, wenn sie verstanden werden sollen.

Habe ich zu befürchten, dass dieser Rückzug auf Phantasie und Gefühl als ein Verzicht auf die elementarsten Grundsätze naturwissenschaftlicher Forschung verdammt wird? Ich glaube nicht, dass es mit Recht geschehen würde, wenn sie dort angerufen werden, wo nur die Wahl bleibt, durch Zahlen und Formeln Starrheit über eine bewegliche Wirklichkeit zu breiten und damit ein unrichtiges und einseitiges Bild der Natur entstehen zu lassen, oder sich zu begnügen, Einzelobjekte zu sammeln, zu beschreiben und abzubilden, wenn man sie doch nicht ignorieren kann.

Eine Morphologie der einheitlichen Stoffe aber, die vom gesicherten Boden physikalisch-chemischer Methodik aus zu klaren Formvorstellungen strebt, wird ihr Teil beitragen, die so unendlich komplizierte Formenwelt der belebten Natur auf die „Urphänomene" der Physik und Chemie zurückzuführen, die auch in ihr nach unser aller Überzeugung herrschen.

Verzeichnis von Arbeiten zur physikalisch-chemischen Morphologie
aus dem Anorganischen Institut der Universität Bern

I. Publikationen in Zeitschriften

Über Reduktion von Silberoxyd mit Wasserstoff und kolloides Silber. Z. Elektroch. Bd. 14, S. 55 (1908).

Über das Spiegelsilber (mit E. Fischmann). Lieb. Ann. Bd. 387, S. 86 (1912).

Versuche über Kondensation von Metalldämpfen (mit C. Ehlers). Z. Elektroch. Bd. 18, S. 373 (1912).

Über feine Metallzerteilungen (mit A. Noll). Z. Elektroch. Bd. 18, S. 419 (1912).

Das Harsilber (mit E. Eydmann). Lieb. Ann. Bd. 390, S. 340 (1912).

Der Einfluss der Gasart auf die Zerstäubung durch Kanalstrahlen. Z. Elektroch. Bd. 18, S. 837 (1912).

Über das schwarze Silber (mit Th. Toropoff). Z. Elektroch. Bd. 19, S. 161 (1913).

Über das durch Metalle gefällte Silber (mit W. Pfander). Z. Elektroch. Bd. 19, S. 169 (1913).

Über den Einfluss von Fremdstoffen auf die Abscheidung von Silber (mit H. Schacht). Z. Elektroch. Bd. 19, S. 172 (1913).

Die Abscheidung von Silber aus Lösung komplexer Salze. Z. Elektroch. Bd. 19, S. 181 (1913).

Das aus festen Verbindungen abgeschiedene Silber (mit E. Eydmann). Lieb. Ann. Bd. 398, S. 1 (1913).

Die Formen des Silbers. Koll. Zeitschr. Bd. 12, S. 285 (1913).

Über das graue und braune Arsen (mit Frank und Ehlers). Lieb. Ann. Bd. 400, S. 268 (1913).

Über die Umwandlung von Phosphordampf in der Glimmentladung (mit Frumkin) Z. Elektroch. Bd. 20, S. 110 (1914).

Über die Bildung von rotem Phosphor durch Oxydation von Phosphordampf (mit Frumkin). Ber. D. Chem. Ges. Bd. 47, S. 1088 (1914).

Über die Kolloidisierung des festen Thoriumoxyds (mit A. Frey). Z. Elektroch. Bd. 22, S. 145 (1916).

Über Kathodenvorgänge bei der Metallabscheidung (mit Vuilleumier). Z. Elektroch. Bd. 24, S. 300 (1918).

Über den graphitischen Kohlenstoff. Z. allg. u. anorg. Ch. Bd. 105, S. 34 (1918).

Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure (mit P. Hänni). Z. allg. u. anorg. Ch. Bd. 105, S. 121 (1918).

Über disperses Aluminiumhydroxyd. Z. allg. u. anorg. Ch. Bd. 105, S. 1 (1918).

Zur Kenntnis des Kalkmörtels (mit Walther). Z. Elektroch. Bd. 25, S. 159 (1919).

Über Entladungselektrolyse. Zur Kenntnis der elektr. Kolloidsynthesen. Z. Elektroch. Bd. 25, S. 309 (1919).

Zur Kenntnis von Elektrodenvorgängen (mit Stäger). Helv. chim. act. Bd. 3, S. 584 (1920).

Über die Natur der spontanen Strukturänderungen von Nickelniederschlägen. Helv. chim. act. Bd. 3, S. 614 (1920).

Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Ueber die Bildung von Kohlenstoff an Kontaktsubstanzen (mit A. Naegeli). Helv. chim. act. Bd. 4, S. 45 (1921).

Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Ueber Bildung und Verhalten von Kupferhydroxyd (mit Tüscher). Z. allg u. anorg. Ch. Bd. 111, S. 193 (1920).

Über Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Kanalstrahlen (mit Frumkin). Ber D. Chem. Ges Bd. 54, S. 587 (1921).

Zur Kenntnis von Elektrodenvorgängen (mit Stäger). Helv. chim. act. Bd. 4, S. 821 (1921).

Über Darstellung disperser Substanzen in gasförmigen Medien (mit Tüscher). Z. Elektroch. Bd. 27, S. 225 (1921).

Über topochemische Reaktionsbeschleunigung und Formentwicklung (mit d'Almendra). Ber. D. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1961 (1921).

Über die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels (mit H. Schödel). Helv. chim. act. Bd. 5, S 490 (1922).

Über den Einfluss der Wechselstromüberlagerung auf das Abscheidungspotential des Nickels (mit H. Schödel). Helv. chim. act. Bd. 5, S. 593 (1922).

II. Noch nicht anderweit publizierte Dissertationen

E. Nef, Zur Kenntnis der Verdampfungserscheinungen von Metallen. 1916.

E. Baumgartner, Zur Kenntnis der Bildungsformen elementarer Stoffe. 1915.

M. Wolff, Zur Kenntnis der Bildungsformen des Zinndioxyds. 1915.

A. Zellweger, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Mörtelbildung. 1921.

A. Sedelinovich, Über das topochemische Verhalten von Bildungsformen des Kupferhydroxyds. 1921.

W Bodmer, Zur Kenntnis der Kolloidsynthese durch Entladungselektrolyse.

R. Jahn, Beiträge zur Charakterisierung in gasförmigen Medien erzeugter disperser Substanzen. 1922.

M. Bobtelsky, Zur Kenntnis des Einflusses von Lösungsgenossen auf die Abscheidungsform von Calciumcarbonat. 1922.

W. Feitknecht, Zur Kenntnis des Kalkmörtels. 1922.

H. Roesti, Zur Kenntnis der Formen des Bleioxyds. 1922.

K. Steck, Ueber topochemische Kristallisation bei kolloiden Metallen 1922.

Ruth Marti, Zur Kenntnis des Aufbaus disperser Aggregationen. 1922.

M. Brunner, Zur Kenntnis der Kolloidsynthese durch Kristallabbau. 1922.

Nelly Neuenschwander, Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen: Über Kolloidisierung und chemischen Angriff disperser Metalloxyde. (Soeben abgeschlossen.)

E. Krähenbühl, Zur Morphologie dünner Reaktionsschichten. (Soeben abgeschlossen.)

E. Welti, Zur Kenntnis der Formen des kolloiden Selens. (Soeben abgeschlossen.)