

geliefert. D a k i n und D u d l e y <sup>44)</sup> sowie N e u b e r g <sup>45)</sup> haben inzwischen auch Hexose in Natriumphosphat- und Bicarbonatlösung teilweise in Methylglyoxal spalten können. In bicarbonathaltigem Milieu wird Methylglyoxal mit großer Geschwindigkeit durch das Ferment dismutiert unter Bedingungen, bei denen das Methylglyoxal selbst praktisch beständig ist. Da das Enzym sich in all den Zellen vorfindet, in denen Milchsäurebildung statthat, kann man wohl ohne Zwang Methylglyoxal als die unmittelbare Vorstufe der Milchsäure betrachten. Damit treten Ähnlichkeiten zwischen physiologischer Milchsäurebildung und alkoholischer Gärung zutage, indem die moderne Gärungstheorie auch für die alkoholische Zuckerspaltung Methylglyoxal als ein Durchgangsglied vorsieht. Die Analogie wird dadurch noch größer, daß nach neuen Versuchen von V i r t a n e n <sup>46)</sup>, bei der Produktion von Milchsäure durch bestimmte Bakterien, ein Coferment nachweisbar ist, das mit dem der Gärung identisch oder nahe verwandt ist. Es erhebt sich nun die Frage, ob alle Milchsäure, die wir im Experiment ans Tageslicht ziehen, auch unter physiologischen Bedingungen tatsächlich in Gestalt der wahren Milchsäure vorhanden ist. Die Rückverwandlung von Milchsäure in Zucker, auf die wiederholt Bezug genommen wurde, ist chemisch nicht ganz leicht zu deuten. Stellt man sich vor, daß ein Teil der Substanz, die im Versuch zu Milchsäure stabilisiert werden kann, unter physiologischen Verhältnissen als ein alloiomorphes, brachybiotisches Gebilde, etwa im vorliegenden Falls als ein „Methylglyoxalhydrat“, zugegen ist, so wird dessen Restitution zu Zucker viel plausibler; denn es handelt sich dabei nur um eine Aldolpolymerisation und Wasser-Anlagerung oder -Verschiebung, wie sie umgekehrt bei dem von der Theorie geforderten Übergang von Zucker in Methylglyoxal in Form der Depolymerisation und Wasserabspaltung anzunehmen ist; vgl. hierzu C. Neuberg und G. Gorr <sup>47)</sup>. Wenn diese Anschauung das richtige trifft, so könnte man die Anhäufung von Milchsäure als die Stabilisierung einer labilen Zwischenform bezeichnen, als eine intramolekulare Dismutation des Methylglyoxals unter Bedingungen, die für die Betätigung dieses Fermentes optimal sind [A. 134].

## Fortschritte der Elektrochemie in den letzten zehn Jahren.

Von FRIEDRICH MÜLLER, Dresden.

(Eingeg. 25./7. 1925.)

Die große Bedeutung der Elektrochemie für Wissenschaft und Technik — es sei hier allein erinnert an den befruchtenden Einfluß, den die Elektrochemie durch Ausgestaltung des Ionenbegriffs auf die neueren theoretischen Ansichten über Atombau, Kristallstruktur usw. ausgeübt hat, und an die Bedeutung der elektrochemischen Industrie in Kriegs- und Nachkriegszeit — hat den Umfang des zu referierenden Gebietes außerordentlich stark anschwellen lassen. Die Fortschritte der Elektrochemie in den letzten zehn Jahren können daher hier nur in zusammengedrängter Form in ihren Hauptzügen unter Verzicht auf Vollständigkeit besprochen werden. Insbesondere müssen auch die Ergebnisse aus den engeren Grenzgebieten wie Physikalische Chemie und Physik, über die

ja auch in dieser Zeitschrift gesondert referiert wird, in diesem Bericht ausgelassen werden, soweit nicht ihre Behandlung zur Deutung elektrochemischer Begriffe unbedingt erforderlich erscheint. Im Interesse der Übersichtlichkeit erscheint es ratsam, theoretische und angewandte Elektrochemie getrennt zu behandeln und in nur wenige größere Gruppengebiete zu unterteilen.

### I. Theoretische Elektrochemie.

#### Elektrolytische Dissoziationstheorie und verwandte Gebiete.

Die außerordentlich wichtige Entwicklung, welche die neuere Theorie der Lösungen genommen hat, rüttelt nicht an der Grundannahme der Theorie von Arrhenius, daß die Elektrolyte in Lösung in Ionen zerfallen sind, wohl aber an dem Postulat, daß diese Ionen voneinander unabhängige Bestandteile sein sollen, welche die Gasgesetze befolgen.

Eine ganze Reihe von Erscheinungen ließ sich an Hand der klassischen Theorie nur mit teilweise recht unständlichen Hilfsmaßnahmen oder gar nicht erklären. So die Abweichungen der starken Elektrolyte, wenn man auf ihr Dissoziationsgleichgewicht das Massenwirkungsgesetz anwenden will; die „Neutralsalzwirkung“; die Nichtübereinstimmung der nach verschiedenen Methoden gemessenen Dissoziationsgrade; die Tatsache, daß die katalytische Wirkung der Elektrolyte nicht streng proportional der Ionenkonzentration ist, daß die molare Leitfähigkeit von Elektrolyten in vielen nichtwässrigen Lösungsmitteln mit steigender Verdünnung abnimmt usw. — Eine Reihe teilweise ganz brauchbarer Hypothesen wurde besonders zur Deutung der Leitfähigkeitsanomalien bekanntlich schon früher eingeführt, so die Annahme der stromleitenden Komplexe (polymerisierte Elektrolyte sind Stromleiter, einfache nicht) und die der aktivierenden Ionen. Man erkannte frühzeitig, daß die Dissoziation eines Elektrolyten nicht nur von der Natur des Lösungsmittels und von der Verdünnung, sondern auch von der Art des Elektrolyten selbst und anderer in Lösung befindlicher abhängt, und studierte insbesondere den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und elektrolytischer Dissoziation. Es zeigte sich oft, daß die Dissoziation in komplizierter Weise zusammengesetzt ist aus Depolymerisation, Solvolyse (Spaltung einer komplexen Molekel in ihre Bestandteile) und elektrolytischer Dissoziation, wobei die beiden ersten Vorstufen der letzteren sind.

Von einer Anzahl Forschern, z. B. Lewis, Noyes, Bjerrum, Milner, Brönstedt u. a. sind schon seit langer Zeit unabhängig von spezialisierten theoretischen Einzelvorstellungen sorgfältige Messungen zur Ermittlung der „Aktivitäten“ von Ionen angestellt worden. Das thermodynamisch beweisbare Massenwirkungsgesetz spricht ja zunächst vom Verhältnis von Drucken, denen man bei idealen Gasen oder sehr verdünnten Lösungen die Konzentrationen proportional setzte. Ist die freie Energie eines Vorgangs durch  $A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$  oder für den Fall, daß  $RT \ln p_2 = 0$ , durch  $RT \ln p_1$  gegeben, so muß, wenn zwischen den Molekeln Anziehungskräfte vorhanden sind (welche also in ihrer Wirkung einer Druckverminderung gleich kommen), der Druck mit einem Faktor  $< 1$  multipliziert werden. Ist dieser Faktor  $f_a$ , dann nennt man  $p \cdot f_a = a$  die Aktivität,  $f_a$  den Aktivitätskoeffizienten; die freie Energie ist also dann gegeben durch  $RT \ln f_a \cdot p$ . Übertragen auf Lösungen ergibt sich entsprechend  $A' = RT \ln f_a' \cdot c = RT \ln a'$ . Die Aktivität einer Molekel ist gleich der Summe der Aktivitäten der

<sup>44)</sup> H. D. Dakin u. H. W. Dudley, Journ. of Biol. Chem. 15, 127 [1913].

<sup>45)</sup> C. Neuberg u. W. Oertel, Bio. Z. 55, 495 [1913]; C. Neuberg u. B. Rewald, Bio. Z. 71, 144 [1915].

<sup>46)</sup> A. I. Virtanen, H. 138, 136 [1924].

<sup>47)</sup> C. Neuberg u. G. Gorr, Asher-Spiros Ergebn. d. Physiol. 24, 194 [1925].

Ionen. Zur Ermittlung der Ionenaktivitäten bestimmt man die freie Energie der gelösten Stoffe, entweder auf osmotischem Wege oder durch EK-Messungen. Aus Aktivität und Konzentration erhält man dann den Aktivitätskoeffizienten nach  $f_a = \frac{a}{c}$ . Solche Messungen sind vor allem von Lewis sorgfältig ausgeführt worden.

Nachdem schon 1912 J. Hertz<sup>1)</sup> eine wichtige Arbeit über den Einfluß der Ionenladung auf die Leitfähigkeit veröffentlicht hatte und R. Milner<sup>2)</sup> eine solche über den Einfluß der Ionenladung auf die Gefrierpunktniedrigung, stellte N. Bjerrum<sup>3)</sup> eine umfassende Hypothese der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte auf, auf welche schon 1907 W. Sutherland hingewiesen hatte. Bjerrum wurde zu dieser Annahme vor allem durch die Beobachtung geführt, daß die Lichtabsorption in Lösung mancher starker farbiger Elektrolyte ganz unabhängig von der Konzentration und von anderen Stoffen ist (bei Ausschluß von Komplexbildung). Da bei schwachen Elektrolyten eine Änderung des Ionisationszustandes mit einer Farbänderung verbunden ist, zog Bjerrum den Schluß, daß sich bei diesen starken Elektrolyten der Dissoziationsgrad mit der Verdünnung nicht ändere (Hantzsch folgerte aus derselben Beobachtung, daß die Dissoziation ein optisch indifferenten Vorgang ist, s. unten) und nahm an, daß die starken Elektrolyte völlig dissoziiert sind. Die andere Deutungsmöglichkeit, daß die starken Elektrolyte gar nicht dissoziiert sind<sup>4)</sup>, läßt sich schlecht mit den heutigen Anschauungen über das Leitvermögen der Salze und über elektromotorische Kräfte vereinbaren. Es bleibt also nach der neueren Theorie die Zahl der Ionen in starken Elektrolyten konstant, die Veränderlichkeit gewisser Ioneneigenschaften mit der Konzentration muß auf eine andere Ursache zurückgeführt werden, und das ist die Wirksamkeit elektrostatischer Kräfte zwischen den Ionen. Das bedeutet natürlich, daß man die Anwendung der Gasgesetze für ionenreiche Lösungen nicht mehr zuläßt. Die Ionen sind nicht regellos im Elektrolyten verteilt, weil zu der Wärmebewegung die Wirkung der interionistischen Kräfte kommt. Diese führt dazu, daß in der Nähe eines positiven Ions mehr negative Ionen vorhanden sind und umgekehrt. Diese Überlegungen sind schon sehr klar von Hertz und von Milner ausgesprochen worden. Der Übergang von der klassischen zur neueren Dissoziationstheorie steht in Parallele mit dem, den man mit dem Übergang von idealen zu realen Gasen macht, wobei zu bedenken ist, daß die Kräfte zwischen den Ionen infolge ihrer starken elektrischen Ladungen ungleich stärker wirksam sind als die Anziehungskräfte zwischen Molekülen, die übrigens auch auf — wenn auch viel schwächere — elektrische Kräfte zurückgeführt worden sind<sup>5)</sup>. Für die Betrachtung aller der Ioneneigenschaften, bei denen die Bewegung der Ionen als selbständige kinetische Moleküle eine Rolle spielt, z. B. Leitfähigkeit, osmotischer Druck usw. („Ioneneigenschaften zweiter Art“) müssen also von bestimmten Werten der Gesamtionenkonzentration an die interionistischen Kräfte in Rechnung gestellt werden. Diese Kraftwirkung wird in erster Linie bestimmt sein von der Größe der elektrischen Ladung, d. h. der Wertigkeit der Ionen, von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und dem durchschnittlichen

Abstand zweier Ionen. Die Wirkung der elektrischen Kräfte auf den osmotischen Druck (oder Gefrierpunktniedrigung usw.) einerseits, auf die Leitfähigkeit andererseits muß eine verschiedene sein, weil im letzteren Falle von außen ein richtendes elektrisches Feld angelegt ist. So erklärt sich ungezwungen die Diskrepanz zwischen „osmotischen“ und „Leitfähigkeitsdissoziationsgraden“ der klassischen Theorie, die keine interionistischen Kräfte berücksichtigte. Diese Kräfte verhindern, daß die Ionen entsprechend ihrer Konzentration wirken und täuschen damit gewissermaßen eine unvollständige Dissoziation, einen Dissoziationsgrad  $< 1$  vor. Den wahren Wirkungsgrad der Ionen erhält man, wenn man für die zu betrachtenden Eigenschaften der Ionen die Konzentrationen mit gewissen Koeffizienten multipliziert. So erhält man den Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_\mu$ , den osmotischen Koeffizienten  $f_o$ , den Aktivitätskoeffizienten  $f_a$  und den Katalysekoeffizienten  $f_k$ . Alle Koeffizienten bedeuten also ein Maß der durch die interionistischen Kräfte gehemmten Wirkung der Ionen für die betrachtete Ioneneigenschaft, sie geben das Verhältnis des wirklich beobachteten Wertes der betreffenden Eigenschaft zu dem Wert an, den diese ohne Existenz interionistischer Kräfte haben würde. Im einzelnen gelten folgende Definitionen:

Der Leitfähigkeitskoeffizient ist  $f_\mu = \frac{\mu}{\mu_\infty}$  zahlenmäßig also derselbe Wert wie der klassische Leitfähigkeitsdissoziationsgrad, dem Sinne nach aber ein Maß für die störende Wirkung, welche die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen auf die Leitfähigkeit ausüben. Nach der klassischen Theorie ist die Beweglichkeit der Ionen von der Konzentration unabhängig und der Dissoziationsgrad veränderlich, nach den neuen Anschauungen bleibt der Dissoziationsgrad unverändert  $= 1$ , während die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Konzentration infolge wachsender Stärke des elektrischen Feldes mehr und mehr gehemmt wird. — Der osmotische Koeffizient ist definiert durch  $f_o = \frac{p}{p_o}$ , wo  $p$  den gefundenen

osmotischen Druck der Lösung und  $p$  den Druck bedeutet, der sich bei Außerachtlassung von interionistischen Kräften ergeben müßte. Zu dem van't Hoff'schen Faktor  $i$  ( $i =$  Verhältnis von beobachteten osmotischen Druck und demjenigen, der sich bei Fehlen von Dissoziation ergeben würde) besteht die Beziehung  $f_o = \frac{1}{i}$ , wenn der Elektrolyt in  $n$  Ionen zerfällt.

Der Aktivitätskoeffizient  $f_a$  ist ein Maß für den Einfluß der interionistischen Kräfte auf die Aktivität der Ionen. An Stelle der Konzentration der Ionen tritt ihre Aktivität, welche durch Multiplikation der Konzentration mit dem Aktivitätskoeffizienten zu erhalten ist. — Der von Schreiner eingeführte Katalysekoeffizient  $f_k$  ist im Gegensatz zu den anderen Koeffizienten größer als 1 und gibt das Verhältnis zwischen der beobachteten katalytischen Wirkung des Elektrolyten und derjenigen an, die ohne Wirkung der interionistischen Kräfte eintreten würde. Wendet man den Aktivitätskoeffizienten sinngemäß an, so läßt sich der katalytische Koeffizient entbehren (Brönstedt). — Die Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten ist wie erwähnt schon frühzeitig durch Lewis und Noyes geschehen, und zwar durch Ermittlung von Dampfdrücken gelöster Stoffe, aus den Verteilungskoeffizienten und aus der EK entsprechend zusammengesetzter Ketten. Für die Auswertung der letzteren ist zu beachten, daß man bei Potentialmessungen die Aktivität  $A$  des wasserfreien Ions erhält, die noch zu multiplizieren ist mit der  $m$ ten Potenz der Aktivität des Wassers (wenn das Ion  $m$   $H_2O$  enthält). Für die Aktivität des Wassers hat man ein gutes

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. (4) 37, 1 [1912].

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 23, II, 551 [1912]; 25, II, 742 [1913].

<sup>3)</sup> Z. Elektroch. 24, 321 [1918].

<sup>4)</sup> S. Sneath, Z. phys. Ch. 90, 1, 139 [1915].

<sup>5)</sup> Debye, Phys. Z. 21, 178 [1920].

Maß in dem Ausdruck  $\frac{p}{p_0}$ , wo  $p$  = Dampfdruck der Lösung,  $p_0$  = Dampfdruck des reinen Wassers. Die Aktivität des wirklichen, hydratisierten Ions  $a$  ist also dann  $A \left(\frac{p}{p_0}\right)^m$ . — Der Aktivitätskoeffizient läßt sich weiter ermitteln aus dem Verhältnis der Löslichkeiten schwerlöslicher Salze in Salzlösung und reinem Wasser (Brönstedt<sup>6)</sup>). Thermodynamisch läßt sich  $f_a$  nach einer Näherungsformel aus  $f_0$  berechnen:  $f_0 + \frac{cd f_0}{dc} = 1 + \frac{d \ln f_a}{dc}$ ; ferner gilt angenähert  $-\ln f_a = \frac{26n^2}{D} \sqrt{c}$  ( $n$  = Valenz,  $D$  = Dielektrizitätskonstante,  $c$  = Gesamtionenkonzentration.) An Stelle der Konzentrationen  $c$  sind also die Aktivitäten  $a = f_a \cdot c$  in allen Ausdrücken für die freie Energie von Vorgängen zu benutzen, nur in ganz verdünnten Lösungen wird  $a = c$ . Es ist nun sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß die „Neutralsalzwirkung“, die scheinbare katalytische Wirkung der undissoziierten Moleküle und andere Anomalien darauf zurückzuführen sind, daß man dort, wo man die Aktivitätskoeffizienten einzusetzen hat, mit den Leitfähigkeitskoeffizienten, d. h. den alten Leitvermögensdissoziationsgraden, gerechnet hat. Der Einfluß von Neutralsalzen auf das Potential der Wasserstoffelektrode z. B., der bisher teilweise auf Hydratationsgleichgewichte zurückgeführt worden war<sup>6a)</sup>, erklärt sich zwanglos dadurch, daß die Aktivität der Wasserstoffionen, welche den Potentialsprung bedingen, durch Zufügen anderer Salze geändert wird, weil die Aktivität von der Gesamtionenkonzentration abhängt. Wegen weiterer Einzelheiten der Anschauungen von Bjerrum, Brönstedt, Lewis und ihrer Schüler muß auf Originalabhandlungen oder zusammenfassende Darstellungen verwiesen werden<sup>7)</sup>. Über die Natur des Leitfähigkeitskoeffizienten liegt eine große Anzahl sehr sorgfältiger Arbeiten von R. Lorenz<sup>7a)</sup> vor, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Eine Theorie der vollständigen Dissoziation ist auch von Ch. Ghosh<sup>8)</sup> aufgestellt worden. Von den in einer Lösung vorhandenen Ionen sollen nur diejenigen freibeweglich sein, deren kinetische Energie groß genug ist, um das sie beeinflussende elektrische Kraftfeld zu überwinden. Dieser Bruchteil der Ionen ist gegeben durch  $e = -\frac{A}{nTR}$ , wo  $A$  das „Selbstopotential“ der Lösung ist. Letzteres kommt durch die unter dem Einfluß der interionistischen Kräfte bewirkte Verteilung der Ionen zustande. Auf Grund weiterer Berechnungen stellt Ghosh eine Formel für den Leitfähigkeitskoeffizienten auf, den er Aktivitätskoeffizienten nennt und als Maß für den Einfluß der interionistischen Kräfte auf alle Ioneneigenschaften betrachtet während Bjerrum richtig für jede Eigenschaftsgruppe besondere Koeffizienten einführt. In mittelstarken und schwachen Elektrolyten existiert nach Ghosh ein Gleichgewicht zwischen einer nichtpolaren Form (Nicht-

elektrolyt) und einer polaren Form, die sich wie ein Elektrolyt verhält. Für solche Elektrolyte erhält dann das M. W. G. die Form  $\frac{(ax)^2}{(1-x)v} = k$ , wo  $x$  der Bruchteil des Gelösten ist, der bei der Verdünnung  $v$  in der polaren Form vorliegt und  $a$  der Aktivitätskoeffizient der Ionen bei der Konzentration  $\frac{x}{v}$ . Die Grundannahmen und Folgerungen von Ghosh sind mannigfacher Kritik unterzogen worden (so z. B. von Partington, Chapman, Arrhenius, Kallmann, Kraus, Debye und Hückel).

Außerordentlich wertvolle Beiträge zur Theorie der vollständigen Dissoziation mit einer umfassenden Durcharbeitung vom mathematisch-physikalischen Standpunkt aus haben Debye und Hückel<sup>9)</sup> geliefert, deren umfangreiche Untersuchungen hier nur angedeutet werden können. Wesentlich ist nach ihren Anschauungen die Einführung der mittleren Dicke der „Ionenatmosphäre“, die als eine Kondensorschicht zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen aufzufassen und der Quadratwurzel aus der Gesamtionenkonzentration umgekehrt proportional ist. Es werden Gleichungen für den Leitfähigkeits- und osmotischen Koeffizienten abgeleitet, welche mit den experimentellen Ergebnissen in gutem Einklang stehen. Die Gleichungen enthalten unter anderm neben den bestimmenden Größen des Coulombschen Gesetzes den Einfluß der trennenden Wirkung der Ionen bei ihrer Bewegung und elektrophoretischer Kräfte, Wertigkeit, Überföhrungszahl, mittleren Ionendurchmesser. Von bestimmten Konzentrationen ab kann man zwar in erster Näherung den Ionendurchmesser gegenüber dem ihrer Wirkungssphäre, nicht mehr aber gegenüber dem Durchmesser der Moleküle vernachlässigen. Für verdünnte Lösungen führt die Debye-Hückelsche Theorie zu dem Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetz, das bekanntlich von der klassischen Theorie nicht erklärt werden konnte. Das Kubikwurzelgesetz für konzentriertere Lösungen konnte noch nicht abgeleitet werden, was auch ganz plausibel erscheint, denn schon die Gleichung für das Quadratwurzelgesetz ist außerordentlich kompliziert, und die Komplikationen steigen beim Übergang zu konzentrierteren Lösungen sehr stark an. (Hertz hat übrigens schon beide Kohlrauschschen Gesetze abgeleitet, aber nur für ein-einwertige Salze, der Einfluß der Ladung ist also nicht berücksichtigt.) Die von Debye-Hückel berechnete Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens befindet sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, z. B. denen von Noyes. Der osmotische Koeffizient  $f_0$  wird exakter als nach Bjerrum berechnet.

Eine wichtige Rolle in der neueren Lösungstheorie spielt insbesondere die Dielektrizitätskonstante. An Stelle der „undissoziierten Moleküle“ der klassischen Theorie treten jetzt mehr oder weniger feste, auf das Wirken interionistischer Kräfte zurückgeführte Ionenaggregate, für deren Existenz die Dielektrizitätskonstante und ihre Änderung mit der Salzkonzentration von großer Wichtigkeit ist (Walden und Uhlich<sup>10)</sup>). Walden und Uhlich haben neuerdings Dielektrizitätskonstanten einer Reihe von Lösungsmitteln (mit Hilfe einer Resonanzmethode unter Verwendung der Elektronenröhre<sup>11)</sup> — von Chloroform mit  $DK = 4,93$  bis Wasser ( $DK = 80,50$ ) — bis zu Leitfähigkeiten von  $\kappa = 10^{-4}$  mit einer Genauigkeit von 1 pro Mille ge-

<sup>6)</sup> J. Am. Chem. Soc. 42, 1448 [1920]; 43, 2265 [1921].

<sup>6a)</sup> z. B. Przeborowski, Z. phys. Ch. 107, 270 [1923].

<sup>7)</sup> Bjerrum, Schreiner, Z. anorg. Ch. 109, 275; 115, 181; 116, 102; 121, 321; 122, 201; 129, 323; Z. phys. Ch. 111, 415 [1924]; Brönstedt, Z. phys. Ch. 98, 239 [1921]; 100, 133 [1923]; J. Am. Chem. Soc. 46, 555 [1924]; Lewis u. Randall, Thermodynamics and the free energy of chemical substances (McGraw Hill Book Co. 1924); Ebert, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 18, 134 [1921]; Z. Elektroch. 30, 65 [1924]; Auerbach, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, I (Berlin 1922, Springer); Benrath, Wissenschaftl. Fortschrittsberichte Bd. VIII, 55 ff. (Dresden 1923, Steinkopff).

<sup>7a)</sup> Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit (Leipzig 1922, Voß).

<sup>8)</sup> Z. phys. Ch. 98, 211 [1921].

<sup>9)</sup> Phys. Z. 24, 185, 305 [1923]; 25, 97 [1924]; 26, 22, 93 [1925]; Ergebnisse d. exakt. Naturw. 3, 199 [1924].

<sup>10)</sup> Z. phys. Ch. 110, 43 [1924].

<sup>11)</sup> Z. phys. Ch. 115, 177 [1925].

messen<sup>12)</sup>. Nach einer von Debye schon seit 1913 vertretenen Ansicht enthalten die meisten Lösungsmittel Dipole, d. h. bei ihren Molekülen fällt der „Schwerpunkt“ der positiv elektrischen Bestandteile nicht mit dem der negativ elektrischen zusammen<sup>13)</sup>. Durch ein angelegtes elektrisches Feld werden die Dipole entgegen der regellosen Wärmebewegung gerichtet. In ionenreichen Lösungen kann nun eine sogenannte „dielektrische Sättigung“ dadurch eintreten, daß die Dipole durch die starken elektrischen Felder der Ionen mehr oder weniger festgelegt werden. Dadurch wird ihre Orientierung im Sinne des äußeren Feldes teilweise verhindert, d. h. die Dielektrizitätskonstante nimmt ab, weil sie der Volumenkonzentration frei beweglicher Dipole proportional ist. Neuerdings haben Walden und Uhlich<sup>14)</sup> Dielektrizitäts-Konzentrations-Kurven typischer Salze aufgenommen und dabei einen Parallelismus mit den Leitfähigkeits-Konzentrations-Kurven, d. h. das Durchschreiten eines Minimums mit nachfolgendem Anstieg, festgestellt. Letzterer läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß in konzentrierten Lösungen durch die Bildung von Ionenaggregaten (s. oben) mit asymmetrischem Bau neue Dipole auftreten und die Dielektrizitätskonstante erhöhen.

Mit dem Übergang zu konzentrierteren Lösungen wachsen die Schwierigkeiten unverhältnismäßig. Berücksichtigt werden müssen unter andern auch die Deformationserscheinungen (Fajans<sup>15)</sup>. Die Deformation der Elektronenhüllen des Anions durch das Kation ist aufzufassen als ein Hinüberziehen der Elektronen des Anions in der Richtung zum Kation, also als eine Art Stark effekt. Dabei ist noch zu unterscheiden zwischen der Deformation, die durch die Gesamtladung des Kations hervorgerufen wird — sie steigt mit zunehmender Ladung und abnehmendem Volumen des Kations — und einer durch die Elektronenhülle des Kations verursachten, die mit steigendem Ionen-volumen zunimmt. Je weniger deformierbar ein Ion ist, um so stärker wirkt es selbst deformierend, um so stärker werden auch die vorhandenen Dipole nach ihm hingezogen, also festgelegt, d. h. um so mehr wird der Dipolcharakter geschwächt und damit die DK verringert.

So enthüllt die neuere Theorie der Lösungen immer mehr ihren rein physikalischen Charakter und ist auf dem Wege, wesentliche Züge der klassischen Dissoziationstheorie in entscheidender Weise umzugestalten. Von verschiedenen Seiten wird eine Umwandlung der klassischen Theorie abgelehnt und versucht, ihre Anomalien mit anderen Hilfsannahmen zu erklären. Drucker<sup>16)</sup> betont unter andern, daß man die Anomalien der starken Elektrolyte nicht auf allgemeine, z. B. rein elektrische, Eigenschaften zurückführen könne, weil verschiedene Substanzen bei gleicher Ionenkonzentration ganz verschiedene Anomalien aufweisen. Die scheinbaren Ausnahmen der starken Elektrolyte lassen sich nach Drucker durch Komplexbildung, Solvation und Selbstassoziation deuten. Walden<sup>17)</sup> kommt auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen zu dem Schluß, daß die normale Existenzform der Elektrolyte der polymere Zu-

stand ist. Bringt man die Elektrolyte in Lösung, dann kann je nach den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels Depolymerisation, Solvation und Ionenbildung erfolgen. In nichtwässriger Lösung verhalten sich anders als die Salze die Basen, welche praktisch monomer gelöst und Nichtleiter sind, und die Säuren, die im allgemeinen höchstens bimolekular sind und nur sehr schlecht leiten.

A. Hantzsch<sup>18)</sup> stellt in mehreren wichtigen Abhandlungen als Grundlage der Ionentheorie die Theorie der ionogenen Bindung auf. Er hält auf Grund seiner Untersuchungen über die Lichtabsorption von Sauerstoffsäuren, ihrer Salze und Ester in reinem Zustande und verschiedenen Lösungsmitteln die Ionisation für einen optisch indifferenten Vorgang (im sichtbaren und ultravioletten Gebiet). Die dissoziierbaren Stoffe lassen sich nach Hantzsch in zwei Klassen einteilen, z. B. für Säuren: 1. echte Säuren, die schon in homogenem Zustand Elektrolyte sind, von der Formel

$X \begin{smallmatrix} < O \\ < O \end{smallmatrix} H$ ; sie enthalten den Wasserstoff in ionogener, d. h.

ionisierbarer Form und werden durch Lösungsmittel je nach deren „dissozierender Kraft“, für welche die Dielektrizitätskonstante ein Maß bildet, dissoziiert. Ihre wahre „Stärke“ wird durch ihre verschiedenen große Tendenz zur Salzbildung oder durch die verschieden große Stabi-

lilität ihrer Salze bestimmt. 2. Pseudosäuren  $X \begin{smallmatrix} < O \\ < OH \end{smallmatrix}$

sind homogen oder in völlig indifferentem Zustand Nicht-elektrolyte. Sie können zu Elektrolyten werden in anderen Lösungsmitteln je nach deren „umlagernder Kraft“. Letztere wird durch die „Umlagerungskonstante“ gemessen und läuft oft nicht parallel mit der Dielektrizitätskonstanten; so sind z. B. die Dielektrizitätskonstanten von Alkohol und Aceton fast gleich, die umlagernde Kraft des Alkohols aber viel größer. Die echten Säuren und Salze sind optisch und konstitutiv gleich, ebenso die Pseudosäuren und Ester. Nach Hantzsch gibt sich der aus optischen Erscheinungen abgeleitete Unterschied zwischen echten und Pseudosäuren auch rein chemisch zu erkennen, z. B. bei der Stickstoffabspaltung aus Diazoessig-ester, welche nur die echten Säuren — und zwar im „undissoziierten“ wie im „dissoziierten“ Zustande — zeigen. Der Übergang von Pseudoelektrolyten zu echten Elektrolyten vollzieht sich auf dem Wege über Solvate nach: Pseudoelektrolyt  $\rightarrow$  Solvat des Pseudoelektrolyten  $\rightarrow$  Solvat des echten Elektrolyten  $\rightarrow$  Ionen des echten Elektrolyten. Der chemische Vorgang bei der Ionisation besteht nach Hantzsch in der Verbindung des abgespaltenen Wasserstoffions mit einer Molekel Wasser zu dem Hydroxoniumion  $OH_3^+$ , also in einer dem Vorgang  $H + NH_3 \rightarrow NH_4^+$  analogen „Salzbildung“. Alle bisher auf das Wasserstoffion zurückgeführten Eigenschaften sind nach Hantzsch dem Hydroxoniumion oder dessen Hydrat zuzuschreiben. Wegen weiterer Einzelheiten und Hilfsannahmen muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. v. Halban<sup>19)</sup> hält den als Grundlage der Hantzschschen Anschauungen dienenden Beweis für die optische Indifferenz des Dissoziationsvorganges noch nicht für erbracht, weil man aus Änderungen der Lichtabsorption nur dann auf die Konstitutionsänderungen schließen dürfe, wenn die Kurvenform nicht nur quantitative, sondern prinzipielle Änderungen erfährt. Außerdem ist die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für starke Elektrolyte nach der

<sup>12)</sup> Z. phys. Ch. 116, 261 [1925].

<sup>13)</sup> s. z. B. Gerlach, Wissenschaftl. Fortschrittsberichte, Bd. VII, 31 ff. (Dresden 1923, Steinkopff); Ebert, Z. phys. Ch. 113, 1 [1924].

<sup>14)</sup> loc. cit.

<sup>15)</sup> Naturw. 11, 165 [1923]; s. a. Kossel, Naturw. 12, 703 [1924].

<sup>16)</sup> Z. phys. Ch. 96, 381 [1921]; 111, 1 [1924].

<sup>17)</sup> Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Dresden 1924, Steinkopff).

<sup>18)</sup> Z. Elektroch. 24, 201 [1918]; 29, 221 [1923]; 30, 194, 397 [1924]; 31, 167 [1925]; Ber. 50, 1422 [1917]; 58, 612, 941 [1925].

<sup>19)</sup> Z. Elektroch. 29, 434 [1923]; 30, 601 [1924]; Z. phys. Ch. 112, 321 [1924].

neueren Theorie kein Beweis dafür, daß die elektrolytische Dissoziation ein optisch indifferenten Vorgang ist, eben weil starke Elektrolyte als vollständig dissoziiert anzunehmen sind. — Schließlich sei hier noch eine interessante Arbeit von F r e d e n h a g e n <sup>20)</sup> über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation erwähnt, welche Beziehungen zwischen thermischem und elektrolytischem Gleichgewicht in der flüssigen und in der Gasphase ableitet.

Auf dem Gebiete der Leitfähigkeitsmessungen ist in der Berichtszeit umfassende Arbeit geleistet worden, so vor allem von R. Lorenz, P. Walden, Biltz u. a. Zusammenfassung der Ergebnisse so z. B. in Walden „Leitvermögen der Lösungen“ <sup>21)</sup>, Lorenz, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“ <sup>22)</sup>. Zur Ermittlung des Grenzwerts des Leitvermögens hat Walden <sup>23)</sup> eine Methode vorgeschlagen, welche auf dem Verhalten der nichtwässrigen Lösungen im Vergleich mit den wässrigen und auf der Auswertung der Gleichung  $\mu \infty \cdot \eta \infty = K$ , die sich an Hand der Vorstellungen von Stokes und Einstein auch theoretisch ableiten läßt, beruht. R. Lorenz <sup>24)</sup> arbeitete die Theorie von P. Hertz zu einer einfachen graphischen Methode zu Ermittlung von  $\mu \infty$  aus. Neuere sehr exakte Leitfähigkeitsmessungen bei 0°, 18°, 100° liegen von Walden und Uhlich <sup>25)</sup> vor, über verbesserte Methodik der Leitfähigkeitsmessungen durch Benutzung von Röhrenverstärkern s. Lorenz <sup>26)</sup>. Goldschmidt <sup>26a)</sup> lieferte weitere exakte Beiträge zur Leitfähigkeit in Methyl- und Äthylalkohol. Nach Walden <sup>27)</sup> ist die Annahme, daß Salze nur in solchen Lösungsmitteln, die mit dem Salz ein gemeinsames Ion haben, ein hohes Leitvermögen aufweisen, nicht berechtigt. v. Hevesy erklärt das Verschwinden der anormal hohen Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions bei hoher Temperatur damit, daß dann die Ionen zu normaler Ionen-größe hydratisiert seien, und führt zur Stütze dieser Annahme die Tatsache an, daß das Wasserstoffion bei 306° eine wesentlich größere Reibung als das Wasserstoffmolekül erfährt. Auf der anderen Seite spricht Leonard die Ansicht aus, daß die allgemeine Zunahme der Ionenbeweglichkeit mit steigender Temperatur nicht in der Hauptsache bedingt ist durch die Abnahme der Viskosität des Lösungsmittels, welche wegen des kleinen Ionen-durchmessers gar nicht maßgeblich sein soll, sondern auf die Verkleinerung der Ionen infolge thermischen Abdissoziierens angelagerter Wassermoleküle zurückzuführen ist. Zu berücksichtigen ist hier, daß man auf Grund der atomtheoretischen Vorstellungen die Ionen-hydratation <sup>28)</sup> nach Born wesentlich als elektrostatische Erscheinung zu deuten hat <sup>29)</sup>. Je kleiner das eigentliche Ion, desto stärker die Hydratation, welche außerdem mit steigender Ladung des Ions zunehmen muß. Organische Ionen sind meist wenig oder gar nicht hydra-

tisiert, weil ihr Durchmesser in unhydratisiertem Zustande so groß ist, daß die Feldstärke für die Anlegung von Wassermolekülen nicht genügend groß ist. Für die hydrophile Wirkung der Ionen, d. h. ihre Einwirkung auf das Wasser, hat man ein quantitatives energetisches Maß in der Hydrationswärme <sup>30)</sup>. Daß diese mit steigender Ladung und fallender Größe der Ionen auswächst, weist unbedingt auf eine elektrostatische Einwirkung der Ionen auf das Wasser hin. Die Ionen wirken auf die sie umgebenden Dipole des Wassers richtend ein; berücksichtigt man, daß sich diese Wirkung auch auf entfernter liegende Wassermoleküle erstreckt, so kommt man zu einer zwanglosen Deutung der Elektrostriktion, welche bei mehrwertigen Salzen stärker ist als bei einwertigen. In dem besonders hohen Werte der Hydrationswärme des Wasserstoffions steckt wahrscheinlich die Bildungswärme des komplexen OH<sub>2</sub>-Ions.

Bei der Ionenwanderung werden die Dipole des Lösungsmittel nach den Ionen hingedreht, bleiben aber wegen der Reibung stets etwas gegen die Lage des Ions zurück. Dadurch entsteht eine mit steigender Ionenladung wachsende Bremswirkung, die also zu der gewöhnlichen Reibung hinzukommt. — Nach v. Hevesy <sup>31)</sup> ist das Verhältnis von elektrischer Ladung E zum Radius R eines Ions konstant. Unter der Annahme kugelförmiger Ionen

ergibt sich für diese ein Potential  $V = \frac{E}{DR}$  von etwa 70 Millivolt. Jedes einwertige Ion soll das Bestreben haben, sich zu diesem Potential aufzuladen, ein zweiwertiges Ion müßte demnach auch den doppelten Radius haben. Auch auf kolloide Teilchen wendet v. Hevesy den obigen Satz an und benutzt ihn zum Hervorheben eines wesentlichen Unterschiedes zwischen Ionen und Teilchen einer dispersen Lösung: beide sollen sich auf ein konstantes Potential aufladen; während aber die ersteren eine bestimmte Ladung haben und nach dieser durch Solvation ihre Größe einrichten, haben die letzteren eine gegebene Größe und laden sich demgemäß auf. Die v. Hevesy'sche Regel kann schon deshalb nur angenähert gelten, weil die Ionen meist nicht kugelförmig sind (ihre Ungültigkeit für eine Reihe einwertiger Kationen ist auch von Lorenz nachgewiesen worden).

Eigentümliche Verhältnisse zeigen sich bei Lösungen von metallischem K und Na in flüssigem Ammoniak. Kraus <sup>32)</sup> zeigte, daß deren Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration enorm ansteigt und bei gesättigten Lösungen Werte von der Größenordnung der Quecksilberleitfähigkeit erreicht. Kraus erklärt diesen Anstieg mit einem Übergang von elektrolytischer zu Elektronenleitfähigkeit. — Wichtige Beiträge für die Leitfähigkeit reiner Metalle liefert Kremann <sup>33)</sup>, aus ihnen kann man die Annahme herleiten, daß auch die metallischen Verbindungen polar aufgebaut sind, denn der edlere Bestandteil der geschmolzenen Legierung wandert bei der Elektrolyse an die Anode, der unedlere an die Kathode <sup>34)</sup>. — Auf dem Gebiete der Leitfähigkeit von Schmelzen sind vor allem die ausgedehnten Untersuchungen von Biltz <sup>35)</sup> über das Leitvermögen geschmolzener Chloride zu erwähnen, welche zu dem Schlusse führen, daß niedrig schmelzende Verbindungen schlecht oder gar nicht leiten, hochschmelzende aber gute Leiter sind. Bei Elementen mit wechselnder Wertigkeit ist

<sup>20)</sup> Z. phys. Ch. 98, 38 [1921].

<sup>21)</sup> Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1924.

<sup>22)</sup> Voss, Leipzig 1922.

<sup>23)</sup> Z. anorg. Ch. 113, 85; 115, 49 [1920].

<sup>24)</sup> Z. anorg. Ch. 118, 209 [1921].

<sup>25)</sup> Z. phys. Ch. 106, 91 [1923].

<sup>26)</sup> Z. anorg. Ch. 136, 121.

<sup>26a)</sup> Z. phys. Ch. 108, 121 [1924]; 114, 1 [1925].

<sup>27)</sup> Z. Elektroch. 26, 72 [1920].

<sup>28)</sup> Zus. Fassg. bis 1914: Dhar, Z. Elektroch. 20, 57 [1914]; später s. z. B. Fricke, Z. Elektroch. 28, 161 [1922]; Koll. Z. 35, 264 [1925]; Dhar, Z. Elektroch. 31, 261 [1925]; Schreiner, Z. anorg. Ch. 135, 333 [1924].

<sup>29)</sup> Born, Z. Elektroch. 26, 401 [1920]; Z. f. Phys. 1, 221 [1920]; Lorenz, Z. Elektroch. 26, 424, s. a. 511 [1920].

<sup>30)</sup> s. z. B. Fajans, Naturw. 9, 729 [1921].

<sup>31)</sup> Koll. Z. 21, 129 [1917]; Z. Elektroch. 27, 77 [1921].

<sup>32)</sup> J. Am. Chem. Soc. 43, 749, 2529 [1921]; 44, 1216 [1922].

<sup>33)</sup> s. z. B. Z. phys. Ch. 110, 559 [1924].

<sup>34)</sup> s. a. diese Zeitschr. 38, 27 [1925].

<sup>35)</sup> Z. anorg. Ch. 133, 312 [1924].



oft die niedrigerwertige Verbindungsstufe viel besser leitend als die höherwertige. Im periodischen System läßt sich eine scharfe Grenze ziehen, oberhalb der sich schlechte Leiter ( $\kappa \approx 10^{-6}$ ), unterhalb der sich gute ( $\kappa \approx 0,5-7,5$ ) befinden. Biltz erklärt dies — allerdings ohne Berücksichtigung von Deformationserscheinungen — mit den in den Vertikalreihen nach unten zunehmenden Bornschen Abstoßungskräften.

Die Leitfähigkeit der festen Salze ist in den letzten Jahren weiter durchforscht worden<sup>36)</sup>. Oft kann man aus der Widerstandsänderung beim Schmelzen einen Schluß darauf ziehen, ob im festen oder geschmolzenen Zustand elektrolytische oder metallische (Elektronen-)Leitfähigkeit vorliegt. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten unterhalb und oberhalb des Schmelzpunkts ist für Metalle 0,21—2,17, für elektrolytische Leiter 1000 bis 10 000 und mehr. Es gibt allerdings auch Ausnahmen, beim regulären Jodsilber ist der Sprung nur 0,89, und zwar ist hier die Leitfähigkeit im geschmolzenen Zustande kleiner; noch krasser ist dieser Ausnahmefall beim Aluminiumchlorid. Bei salzartigen Verbindungen kann durch die bei Stromdurchgang erfolgende Abscheidung von Zersetzungsprodukten und Auftreten von Polarisation in vielen Fällen eine rein elektrolytische Leitfähigkeit festgestellt werden, z. B. bei den Halogensilbersalzen, beim Bleichlorid,  $\alpha$ -Schwefelsilber, Kupfersulfür. Merkwürdigerweise handelt es sich immer um eine einseitige Ionenwanderung; während bei den Pb-Salzen nur die Anionen wandern, liegt bei den anderen Salzen nur Wanderung der Kationen vor. Diese unipolare Leitung, die also dem einen Ion eine bevorzugte Stellung einräumt, ist nach unseren heutigen Anschauungen vom Aufbau der Kristalle schwer verständlich, obwohl nicht zu vergessen ist, daß die röntgenographischen Untersuchungen der Kristalle nur bei niedriger Temperatur ausgeführt worden sind und bei höheren Temperaturen schon unterhalb des Schmelzpunkts ein wesentlich anderes Bild ergeben würden. Nach der Ansicht von Schmidt<sup>37)</sup> liegt unipolare Kationenwanderung bei den Salzen vor, die bei höheren Temperaturen positive Ionen aussenden, Anionenwanderung bei Anionen aussendenden. Metallisch leitende Substanzen senden nur Elektronen aus (z. B. Cadmiumoxyd, Bariumoxyd, Calciumoxyd usw.). Die unipolare Leitung findet bekanntlich neuerdings ausgedehnte Anwendung in dem Kristalldetektor der drahtlosen Telegraphie und Telephonie<sup>38)</sup> ein theoretischer Deutungsversuch seiner Wirkungsweise findet sich bei Reichinstein<sup>39)</sup>. — Über die Leitfähigkeit von Glas siehe Ambronn<sup>40)</sup>, von festen Permutitgemischen siehe Günther-Schulze (loc. cit.), von Salzdämpfen siehe Becker<sup>41)</sup>, Marx<sup>42)</sup>, Schönborn<sup>43)</sup>, Zachmann<sup>44)</sup>. Über die Theorie der Supra-(Ultra-)Leitfähigkeit der Metalle bei sehr niedrigen Temperaturen (bei einer bestimmten

<sup>36)</sup> Benrath, Z. phys. Ch. 94 [1920]; 99 [1921]; Tubandt, Z. anorg. Ch. 110 [1920]; 115, 117 [1921]; Z. Elektroch. 28 [1922]; 29 [1923]; 31 [1925]; Le Blanc, Z. Elektroch. 30 [1924]; 31 [1925]; Frars, Ber. 57, 1693 [1924]; Günther-Schulze (feste Permutitgemische) Z. Elektroch. 25 [1919]; 26 [1920]; 27 [1921].

Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturw. 3, 116 (Berlin 1924, Springer).

<sup>37)</sup> Z. Elektroch. 30, 440 (1924).

<sup>38)</sup> Streintz u. Wesely, Phys. Z. 21, 42 [1920].

<sup>39)</sup> Z. phys. Ch. 95, 457 [1920].

<sup>40)</sup> Phys. Z. 19, 401 [1918].

<sup>41)</sup> Jahrb. d. Rad. u. Elektron. 13, 139 [1916].

<sup>42)</sup> Handb. d. Radiologie, Bd. 4.

<sup>43)</sup> Z. f. Phys. 4, 118 [1921].

<sup>44)</sup> Ann. d. Phys. (4) 74, 461 [1921].

Temperatur verschwindet praktisch der Widerstand der Metalle, ein Magnetfeld gewisser Stärke ruft ihn wieder hervor), muß auf die physikalische Literatur verwiesen werden<sup>45)</sup>.

Über die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen zu titrimetrischen Zwecken siehe die Monographie von Kolthoff „Die konduktometrische Maßanalyse“<sup>46)</sup>. Benutzung von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen zur Konstitutionsermittlung, siehe Lorenz<sup>47)</sup>, Braley<sup>48)</sup>, Frowein<sup>49)</sup>.

(Schluß folgt.)

## Über die Methodik der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen.

Von H. MARK, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 10./6. 1925.)

Bei den bis heute vorliegenden Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse war die Wahl der zu untersuchenden Substanzen meist nicht so sehr durch bestimmte chemisch besonders aktuelle Fragestellungen, als vielmehr durch die in der Leistungsfähigkeit der Methode liegenden Möglichkeiten diktiert. Man war nicht in der Lage, die Struktur der am meisten interessierenden Substanzen zu bestimmen, sondern man mußte das machen, was am sichersten möglich war. Dieser Stand der Dinge ist speziell für den, der die Röntgenanalyse bloß anwenden und nicht als Selbstzweck betreiben will, unbefriedigend. Es sind daher vielleicht einige Hinweise von Interesse, woran es eigentlich liegt, daß man sich bisher auf bestimmte einfache Substanzen beschränken mußte, und welche Punkte unserer Kenntnisse einer Förderung bedürfen, um die Strukturanalyse erfolgreich auch auf kompliziertere Verbindungen ausdehnen zu können.

Es hat bei Strukturanalysen mit Röntgenstrahlen anfänglich der Brauch bestanden, daß jeder auf diesem Gebiet arbeitende Forscher sich einer der historisch gewordenen Methoden bediente, ohne auf die anderen vorhandenen Untersuchungsmöglichkeiten allzusehr Rücksicht zu nehmen. Es ist wohl einleuchtend, daß dies nicht das richtige Vorgehen sein kann, vielmehr ist es am Platze, von den Fragestellungen auszugehen und sich für jede einzelne Frage diejenige experimentelle Methode auszusuchen, welche sich zu ihrer Lösung am besten eignet. Es mögen daher im folgenden kurz diejenigen Fragestellungen aufgezählt werden, welche im Laufe einer Strukturbestimmung aufzutreten pflegen und welche von Substanz zu Substanz zwar bezüglich ihrer Schwierigkeiten sehr verschieden sein können, aber doch ihrem Wesen nach ziemlich konstant bleiben.

Die erste Frage bei der Bestimmung einer Gitterstruktur ist die nach der Größe der Basiszelle. Die Basiszelle ist derjenige Bereich des Kristalles, auf dessen Studium man sich bei der Analyse beschränken kann, weil sich definitionsgemäß der ganze Kristall aus ihm durch bloße Parallelverschiebung aufbauen läßt, ohne daß neue, der Basis fremde Momente hinzutreten würden. Um die Größe der Basis zu erfahren, muß man die Länge ihrer Kanten kennen und, wenn triklin oder monoklin Struktur vorliegt, auch die Winkel, welche die Kanten in diesen Zellen miteinander bilden. Die Vermessung der Kanten-

<sup>45)</sup> s. z. B. Gerlach, Wissenschaftl. Fortschrittsberichte Bd. VII (Dresden 1923, Steinkopff); Kretschmann, Ann. d. Phys. (4) 74, 405 [1924].

<sup>46)</sup> Verlag Steinkopff, Dresden 1923.

<sup>47)</sup> Z. anorg. Ch. 95, 340 [1916].

<sup>48)</sup> J. Am. Chem. Soc. 42, 1770 [1920].

<sup>49)</sup> Z. anorg. Ch. 110, 107 [1920].