

Die Fortschritte der physikalischen Chemie seit 1924

VON EDITH JOSEPHY, Charlottenburg.

(Eingeg. 30. Nov. 1926.)

Die physikalische Chemie hat in den letzten drei Jahren eine Reihe von weittragenden Ergebnissen gezeitigt. Im Mittelpunkt des Interesses stehen für den Chemiker die kleinsten Bausteine der Elemente, die Atome und Elektronen, und gerade auf dem Gebiete der

Atomtheorie

sind unsere Kenntnisse, die sich auf die Bohr-Sommerfeldsche Theorie gründen, stark erweitert worden. Wenn auch die Realität der Korpuskeln durch die neue Quantenmechanik aufs stärkste eingeschränkt wird, so muß im folgenden doch noch diese neue Richtung der Physik, die hauptsächlich durch Schrödinger und Heisenberg vertreten wird, unberücksichtigt bleiben, da die Folgen der Quantenmechanik bisher noch gar nicht zu übersehen sind, und möglicherweise sogar unsere physikalischen Grundanschauungen durch sie völlig erschüttert werden können.

Die Elektronen sind nach Stoner¹⁾ und J. D. M. Smith²⁾ über die Atomniveaus derart verteilt, daß die Anzahl der Elektronen auf jeder voll besetzten Schale gleich der doppelten Summe ihrer inneren Quantenzahlen ist. Diese Vorstellung gründet sich auf die Landésche Klassifikation der Röntgenstrahlenniveaus. Aus rein chemischen Eigenschaften folgt nach Lux³⁾ dieselbe Elektronenanordnung. Ein Verfahren zur direkten Bestimmung der Elektronenbesetzungszahlen der verschiedenen Atomniveaus ist von Larsson, Siegahn und Waller⁴⁾ vorgeschlagen worden. Die Bohrsche Theorie über das Eindringen äußerer Elektronenbahnen in das Innere des Atoms wird mit der relativistischen Theorie der Feinstruktur von Sommerfeld durch Millikan und Bowen⁵⁾, die eine Korrespondenz zwischen Röntgenniveaus und gewissen optischen Termen nachweisen, vereinbart. Die Arbeiten von Weiß⁶⁾, Cabrera⁷⁾ und Jackson⁸⁾ behandeln den Zusammenhang zwischen der Elektronenanordnung im Atom und dem magnetischen Verhalten. Uhlenbeck und Goudsmit⁹⁾ schreiben dem Elektron im Atom ein eigenes magnetisches Moment zu, welches das Elektron in eine Kreisbewegung versetzt. Diese Vorstellung liefert nicht nur eine Erklärung des anomalen Zeemaneffekts und der relativistischen Dubletts in den Alkalispektren, sondern die auf Grund der Relativitätstheorie ausgeführte Rechnung von Thomas¹⁰⁾

führt sogar zu quantitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Hund¹¹⁾ führt die Spektraltermen einiger Elemente auf ganz bestimmte Elektronenanordnung zurück und stellt einen Zusammenhang zwischen dem Bau verwickelter Spektren und der Stellung der Elemente im periodischen System her. Systematische Beziehungen zwischen der Elektronenanordnung im Molekül und der Bandenstruktur bei zweiatomigen Molekülen sind von Mulliken¹²⁾ aufgestellt worden. Die einfache Beziehung zwischen den Quantenzahlen der im Atom gebundenen Elektronen und den Periodenlängen des periodischen Systems der Elemente hat Landé¹³⁾ dargestellt.

Einige von den im periodischen System noch fehlenden Elementen sind inzwischen aufgefunden worden, und zwar hat sich zu ihrem Nachweis das Röntgenspektrum als das sicherste Mittel erwiesen. W. Noddack und J. Tacke¹⁴⁾ haben auf Grund eingehender Prognose nach dem periodischen System die Elemente mit den Ordnungszahlen 43 und 75, Masurium und Rhenium, im Columbit und Spuren davon auch in anderen Mineralien gefunden. Der röntgenspektroskopische Nachweis wurde beim Element 43 durch die K-Serie, beim Element 75 durch die L-Serie erbracht. Auch Loring und Druce¹⁵⁾ und Dolejšek und Heyrovsky¹⁶⁾ glaubten in Mangansalzen das Dwimangan, das Element 75, gefunden zu haben, doch haben W. Noddack und J. Noddack¹⁷⁾ bei der Nachprüfung dieser Angaben das gesuchte Element nicht gefunden. Ihre neueren Untersuchungen über Masurium und Rhenium zerstreuen auch die Zweifel, die die Arbeit von Prandtl¹⁸⁾ an der Auffindung dieser Elemente hervorgerufen hat. In jüngster Zeit glaubten Harris, Yntema und Hopkins¹⁹⁾ das Element 61, das Illinium im Rückstand von Monazitsand gefunden und durch die L-Linien identifiziert zu haben. Gleichzeitig wurde dasselbe Element auch von R. J. Meyer, Schumacher und Kotoski²⁰⁾ in Ceriterden angereichert und von Dehlinger, Glockler und Kaupp²¹⁾ in diesem Präparat durch die K-Serie nachgewiesen. Mit vollkommener Sicherheit scheint jedoch der Nachweis für dieses Element noch nicht erbracht zu sein, zumal auch nach Prandtl²²⁾ das von diesem Element gegebene Absorptionsspektrum auch von einem Gemisch von Neodym- und Samariumsalzen geliefert wird. Auch an Versuchen, die nun noch fehlenden Elemente, das Ekajod

587 [1926]; Kronig, *Nature* **117**, 550 [1926]; King, *Science* **63**, 504 [1926]; Eddington, *Nature* **117**, 652 [1926]; Frenkel, *Ztschr. Physik* **37**, 243 [1926]; Wentzel, *Ztschr. Physik* **37**, 911 [1926].

¹¹⁾ *Ztschr. Physik* **33**, 345 [1925].

¹²⁾ *Proceed. National Acad. Sc. Washington* **12**, 144 [1926].

¹³⁾ *Naturwiss.* **13**, 604 [1925].

¹⁴⁾ *Ebenda* **13**, 567 [1925]; *Metallbörse* **15**, 1597 [1925].

¹⁵⁾ *Chem. News* **131**, 273, 337 [1925].

¹⁶⁾ *Nature* **116**, 782 [1926].

¹⁷⁾ *Metallbörse* **16**, 2129, 2633 [1926]. Vgl. auch drei demnächst in der *Ztschr. angew. Chem.* erscheinende Aufsätze von W. u. J. Noddack, von O. Berg und von Swjaginzew, Korsunski u. Seljakow.

¹⁸⁾ *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1049 [1926].

¹⁹⁾ *Nature* **117**, 792 [1926]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 1585, 1594 [1926].

²⁰⁾ *Naturwiss.* **14**, 771 [1926]; ²¹⁾ *Ebenda* **14**, 772 [1926].

²²⁾ *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 897 [1926].

¹⁾ *Philos. Magazine* [6] **48**, 719 [1924].

²⁾ *Rev. Chimie ind.* **28**, März 1924; *Philos. Magazine* [6] **30**, 878 [1925].

³⁾ *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 953 [1926].

⁴⁾ *Naturwiss.* **12**, 1212 [1924].

⁵⁾ *Physical Review* [2] **24**, 209, 223 [1924]; *Philos. Magazine* [6] **49**, 923 [1925].

⁶⁾ *Compt. rend. Acad.* **180**, 358 [1925]; **182**, 105 [1926].

⁷⁾ *Scientia* [2] **37**, 307 [1925]; *Journ. Phys. Rad.* [6] **6**, 241, 273 [1925]; *Compt. rend. Acad.* **180**, 668 [1925]; *Anales Soc. Espanola Fis. Quim.* **23**, 151 [1925].

⁸⁾ *Nature* **115**, 981 [1925]; *Philos. Magazine* [7] **1**, 86 [1926].

⁹⁾ *Naturwiss.* **13**, 953 [1926]; *Nature* **117**, 264 [1926].

¹⁰⁾ *Nature* **117**, 514 [1926]; vgl. auch Slater, *Nature* **117**,

und das Ekacäsium, aufzufinden, hat es nicht gefehlt²³⁾, doch scheinen die Meldungen über die Ergebnisse nicht sicher genug, um diese Elemente als gefunden bezeichnen zu können, ja nach H a h n²⁴⁾ erscheint sogar die Existenz des Ekacäsiums als praktisch ausgeschlossen.

Die Fortschritte in unseren Kenntnissen über den Atomkern sind in erster Linie R u t h e r f o r d²⁵⁾ und seiner Schule zu verdanken. Bei dem Bombardement von Atomen mit α -Teilchen hat sich aus der Ablenkung der bis in die Kernnähe vorgedrungenen α -Teilchen erstens eine Gültigkeitsgrenze für das C o u l o m b s c h e Gesetz ergeben, und zweitens erfahren wir daraus über den Bau des Atomkerns, daß dessen freie positive Teilchen ganz im Innern des Atomkerns liegen, und daß z. B. für den Fall des Goldes der von der gesamten Kernladung eingenommene Kugelraum einen kleineren Radius als $3,2 \cdot 10^{-12}$ cm besitzt. Um diese Kugel sind die übrigen negativen und positiven Bestandteile des Kerns so angeordnet, daß sie sich gegenseitig neutralisieren. Speziell über die Struktur des Kerns radioaktiver Atome entwickelt T h i b a u d²⁶⁾ folgendes Bild: der Kern enthält einen sehr dichten geladenen Zentralteil, um diesen kreisen als Satelliten gewisse positive Bestandteile des Kerns. Als Ursache des radioaktiven Zerfalls wird die Instabilität dieser Bahnen angesehen. Geht ein positives Teilchen von einer solchen Kernbahn auf eine andere Bahn höherer Energie über, so findet Aussendung von γ -Strahlen statt. Bei dem Zusammenstoß von Atomkernen mit α -Teilchen findet unter H-Strahlenausendung eine Zertrümmerung des Atomkerns statt, und nach den ersten Erfolgen von R u t h e r f o r d, aus Stickstoff, Aluminium, Bor, Natrium und Phosphor H-Partikel abzuspalten, haben K i r s c h und P e t t e r s s o n²⁷⁾ eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe es ihnen gelungen ist, Atome von Beryllium, Magnesium, Kohlenstoff, Silicium, Lithium zu zertrümmern, und zwar ist der zur Zertrümmerung nötige Energiebetrag nach der Rechnung von S m e k a l²⁸⁾ verhältnismäßig klein, beim Stickstoff z. B. $15\text{--}16 \cdot 10^{-7}$ Erg. Es wird angenommen²⁹⁾, daß bei dem Zusammenstoß von α -Teilchen und Atomkernen das α -Teilchen vorübergehend in den Kern eindringt, so daß auch ein Kernaufbau stattfindet, und daß dann der Kern unter spontaner Abspaltung eines H-Partikels „explodiert“. B l a c k e t t³⁰⁾ findet, daß diese Verweilzeit des α -Teilchens im Kern größer als $\frac{1}{1000}$ Sekunde ist. Gegen die Explosionshypothese hat sich C h a l f i n³¹⁾ gewandt.

Ein Elementaufbau, der zum nächst höheren Element geführt hat, ist durch P a n e t h und P e t e r s³²⁾ in der Synthese von Helium aus Wasserstoff verwirklicht worden. In diesem Fall vereinigen sich zwei Wasserstoffatome zu einem Heliumatom, dabei braucht keine

Energie zugeführt zu werden, sondern der Prozeß liefert sogar noch Energie. Als Katalysator bei dieser Elementsynthese hat sich Palladium, das bekanntlich Wasserstoff in großer Menge absorbiert, am geeignetsten erwiesen.

Zu den Arbeiten über die künstliche Veränderung des Atomkerns gehören auch noch die Versuche, den Kern nicht ganz zu zertrümmern, sondern ihn in einen anderen umzuwandeln, die Versuche, Gold aus Quecksilber herzustellen³³⁾, und Blei in Quecksilber und Thallium³⁴⁾ zu zerlegen. Wenn auch, wie mit besonderer Nachdrücklichkeit H a b e r³⁵⁾ bewiesen hat, diese Umwandlungen bisher nicht gelungen sind, sondern lediglich durch Verunreinigungen vorgetäuscht waren, so haben die ersten Meldungen von der künstlichen Goldbildung die Chemiker und auch die Atomtheoretiker zu einer Fülle von neuen Arbeiten angeregt. Wir verdanken diesem Problem eingehende Untersuchungen über die Destillation von goldhaltigem Quecksilber von R i e s e n f e l d und H a a s e³⁶⁾ und von T i e d e, S c h l e e d e und G o l d s c h m i d t³⁷⁾. Die verschiedensten Methoden und Apparate zur elektrischen Behandlung des Quecksilbers sind von D u h m e und L o t z³⁸⁾ im Laboratorium von Siemens ersonnen worden. Wenn mit ihrer Hilfe auch kein Gold gewonnen wurde, so bereicherten sie doch unsere Kenntnisse über die Auflösung von goldhaltigem Quecksilber in Salpetersäure. Gleichzeitig entstanden eine Reihe von Arbeiten spekulativer Art, die eine Erklärung für diese Vorgänge versucht haben³⁹⁾.

Entscheidend für derartige Umwandlungsversuche sind Atomgewichts- und Isotopenbestimmungen, und auf diesem Gebiet sind große Fortschritte zu verzeichnen. So hat A s t o n⁴⁰⁾ mit Hilfe des Massenspektrographen die Isotopen von Li, Ge, Cr, Ag, Zr, Ce, Nd, Ba, Si, Cd, Te, Hg, Sr und Fe bestimmen können. Eine Ergänzung der Kanalstrahlenanalyse zur Auffindung von Isotopen eines Elementes ist die Analyse des Bandenspektrums. Nach M u l l i k e n⁴¹⁾ erzeugt jedes Isotope ein eigenes Bandenspektrum, und die Spektren der verschiedenen Isotopen sind übereinandergelagert. Auf diese Weise hat M u l l i k e n im Bandenspektrum von BO und SiN die von A s t o n durch Kanalstrahlenanalyse gefundenen Isotopen von Bor und Silicium bestätigen können. Die

³³⁾ Miethe u. Stammreich, Naturwiss. 12, 597 [1924]; 13, 635 [1925]; Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 150, 350 [1926]; Nagaoka, Sugiura, Asada u. Machida, Nature 116, 95 [1925]; Naturwiss. 13, 682 [1925].

³⁴⁾ Smits u. Karssen, Nature 114, 609 [1924]; 117, 13 [1926]; Naturwiss. 13, 699 [1925].

³⁵⁾ Metallbörse 16, 540 [1926]; Naturwiss. 14, 405 [1926]; Haber, Jaenicke u. Matthias, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1641 [1926]; Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. 153, 153 [1926].

³⁶⁾ Naturwiss. 13, 745 [1925]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 2829 [1925]; 59, 1625 [1926].

³⁷⁾ Naturwiss. 13, 745 [1925]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1629 [1926].

³⁸⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1619 [1926]; Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 5, 182 [1926].

³⁹⁾ Soddy, Nature 114, 244 [1924]; Kaul, Metallbörse 14, 1432 [1924]; v. Antropoff, Ztschr. angew. Chem. 37, 827 [1924]; Gaschler, Ztschr. angew. Chem. 38, 127 [1925]; Ztschr. Elektrochemie 32, 186 [1925]; Davies u. Horton, Nature 117, 152 [1926]; Heyrovský, Chemické Listy 20, 297 [1926].

⁴⁰⁾ Philos. Magazine [6] 47, 385 [1924]; 49, 1191 [1925]. Nature 114, 273, 717 [1924]; 116, 208 [1925].

⁴¹⁾ Nature 113, 423 [1924]; 116, 14 [1925]; Physical Review [2] 25, 119, 259 [1925]; 26, 1, 319 [1925].

²³⁾ Loring u. Druce, Chem. News 131, 289, 305, 321, 337 [1925]; Loring, Chem. News 131, 371 [1925]; 132, 101 [1926]; Nature 117, 153 [1926].

²⁴⁾ Naturwiss. 14, 158 [1926].

²⁵⁾ Rutherford u. Chadwick, Philos. Magazine [6] 50, 889 [1925]; Bieler, Proceed. Royal Soc. London A. 105, 434 [1924].

²⁶⁾ Compt. rend. Acad. 181, 857 [1924].

²⁷⁾ Philos. Magazine [6] 47, 500 [1924]; Nature 113, 603 [1924]; Naturwiss. 12, 464, 495 [1924]; Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132, IIa, 299; 133, 235, 461, 509, 573 [1924]; Physikal. Ztschr. 25, 588 [1924].

²⁸⁾ Naturwiss. 13, 800 [1925].

²⁹⁾ Kirsch, Physikal. Ztschr. 26, 457 [1925]; vgl. auch²⁷⁾.

³⁰⁾ Proceed. Royal Soc. London A. 107, 349 [1925].

³¹⁾ Naturwiss. 13, 969 [1925].

³²⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2039 [1926].

von Nagaoka, Sugiura und Mishima⁴²⁾ gegebene Deutung des Linienspektrums von Quecksilber und Wismut durch Isotopeneffekte weist Mulliken zurück, weil sie zu anderen Ergebnissen geführt hat als die Kanalstrahlenanalyse. Im Bandenspektrum der Halogene hat Pfund⁴³⁾ ebenfalls auf einen Isotopeneffekt geschlossen. Das Bandenspektrum der Bleisotopen ist von Bieler⁴⁴⁾ analysiert worden. Auch in der Trennung der Isotopen ist man fortgeschritten. Harkins und Liggett⁴⁵⁾ haben eine Trennung der Isotopen des Chlors nach der Diffusionsmethode durchgeführt, eine weitere Trennung ist Harkins und Jenkins⁴⁶⁾ gelungen, sie haben Chlor vom Atomgewicht 35,418 erhalten, dieser Wert ist um 0,039 Einheiten kleiner als der gewöhnliche und um 0,097 Einheiten kleiner als der bisher bei der Isotopentrennung gefundene höchste Wert. Diese Differenz von fast ein Zehntel ist die bisher höchste, die experimentell erreicht wurde. Bei der Untersuchung von Chlor aus Meteoriten und irdischem Chlor haben Harkins und Stone⁴⁷⁾ in beiden Fällen das gleiche Atomgewicht gefunden. Ebenso wenig haben Baxter und Dorcas⁴⁸⁾ einen Atomgewichtsunterschied zwischen irdischem und meteoritischem Kobalt finden können. Auch in natürlichen Chloridmineralien sind von Gleditsch⁴⁹⁾ keine Isotopen des Chlors gefunden worden. Daß aus diesen negativen Befunden auf eine Konstanz der Isotopenzusammensetzung geschlossen werden könnte, wie es Harkins und Stone⁴⁷⁾ und Jaeger und Dijkstra⁵⁰⁾ aus ihren Arbeiten über das Mengenverhältnis von isotopem Sili- cium irdischen und kosmischen Ursprungs tun, weist Menzies⁵¹⁾ zurück, da man nicht weiß, ob das Vorkommen der Elemente in den Meteoriten primär oder erst ein sekundäres ist.

Radioaktivität.

Bei den radioaktiven Prozessen werden α -Strahlen oder β -Strahlen von dem zerfallenden Atom ausgesandt, außerdem werden bisweilen auch noch die härteren γ -Strahlen, sowohl bei α -Strahlenumwandlungen als auch bei Umwandlungen unter β -Strahlenausendung gefunden. Über den Ursprung der γ -Strahlen, die ihrerseits wieder eine sekundäre β -Strahlenausendung bewirken, herrschten lange Zeit verschiedene Ansichten. Die γ -Strahlen hätten sowohl aus dem zerfallenden Atom als auch aus dem bereits zerfallenen Atom stammen können. Zur Untersuchung dieser prinzipiellen Frage wurde das magnetische Spektrum der sekundären β -Strahlen radioaktiver Elemente analysiert. Grundlegend ist die Beziehung, daß die Energie der γ -Strahlung gleich der Energie der sekundär ausgelösten β -Strahlung ist, vermehrt um die Energie, die nötig war, dieses Elektron aus dem Atom abzulösen. Diese Ablösungsarbeit ist durch das betreffende Niveau, aus dem das Elektron stammt,

und durch die Ordnungszahl des Atoms bestimmt. Diese letztere ist es, die eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden obengenannten Möglichkeiten bringt. Auf diesem Wege ist es Meitner⁵²⁾ auf Grund der experimentellen Arbeiten von Hahn und Meitner⁵³⁾ in eindeutiger Weise gelungen, ihre bereits früher⁵⁴⁾ vertretene Auffassung, daß die γ -Strahlen erst nach dem Atomzerfall emittiert werden, zu beweisen. Kurze Zeit darauf nahmen Rutherford und Wooster⁵⁵⁾ eine Wiederholung ihrer früheren Versuche, die sie anfangs als eine Bestätigung für die Auffassung von Ellis hielten, wieder auf. Ihre neuen Versuche sehen die Forscher selbst als eine Bestätigung der Meitnerschen Anschauung an. Auch Ellis⁵⁶⁾, der früher die Ansicht vertrat, daß die γ -Strahlen vor dem Atomzerfall ausgesandt werden, hat sich in der in Gemeinschaft mit Wooster⁵⁷⁾ ausgeführten Arbeit zu der Anschauung von Meitner bekannt, die auch Black⁵⁸⁾ am β -Spektrum von RaB und Curtiss⁵⁹⁾ am β -Strahlenspektrum von RaD bestätigt haben. Ellis und Wooster⁵⁷⁾ entwickeln die Vorstellung von Elektronenniveaus im Kern noch weiter und nehmen die Existenz eines kontinuierlichen β -Strahlenspektrums an, während nach Meitner die Kontinuität des β -Strahlenspektrums erst durch sekundäre Einflüsse entstehen soll. Gurney⁶⁰⁾ hält seine Untersuchungen über das magnetische β -Strahlenspektrum für entscheidend für die Annahme des primären kontinuierlichen β -Strahlenspektrums. Der Zusammenhang zwischen der γ -Strahlung und den sekundären β -Strahlen ist von Meitner⁶¹⁾ erkannt und die Energieverteilung bei den radioaktiven Prozessen berechnet worden. Nach Thibaud⁶²⁾ verteilt sich die Wärmemenge, die während des radioaktiven Zerfalls von 1 g Radium bis zum RaC entwickelt wird, folgendermaßen: α -Strahlen 117,7 cal/Stde., prim. β -Strahlen 12 cal/Stde., γ -Strahlen 7,2 cal/Stde., während Ellis und Wooster⁶³⁾ für die Wärmewirkung der γ -Strahlen von Radium B + C (im Gleichgewicht mit 1 g Radium) den Wert 8,1 cal/Stde. unabhängig von der Wärmewirkung der α -Strahlen experimentell bestimmen. Von Lawson⁶⁴⁾ liegt eine Berechnung der von 1 g Radium, das frei von seinen Zerfallsprodukten ist, entwickelten Wärmemenge vor. Zwischen der Lebensdauer des Atoms und der Art seiner Umwandlung stellt Meitner⁶⁵⁾ folgende Beziehung auf: Ist das stabilste Element einer Isotopenreihe dasjenige mit dem höchsten Atomgewicht, so zerfallen alle Glieder dieser Reihe unter α -Strahlenausendung. Besitzt das stabilste Element dagegen das kleinste Atomgewicht, so erfolgt Umwandlung unter β -Strahlenemission.

Von neuen Darstellungen und allgemeinen Untersuchungen radioaktiver Elemente oder Präparate sind

⁴²⁾ Nature **113**, 459 [1924].

⁴³⁾ Proceed. National Acad. Sc. Washington **11**, 53 [1925].

⁴⁴⁾ Nature **115**, 980 [1925].

⁴⁵⁾ Journ. phys. Chem. **28**, 74 [1924].

⁴⁶⁾ Proceed. National Acad. Sc. Washington **11**, 624 [1925]; Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 58 [1926].

⁴⁷⁾ Proceed. National Acad. Sc. Washington **11**, 643 [1925]; Nature **116**, 426 [1926].

⁴⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 357 [1924].

⁴⁹⁾ Journ. Chim. physique **21**, 456 [1924].

⁵⁰⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. Natk. Afd. **33**, 333 [1924]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. **143**, 233 [1925].

⁵¹⁾ Nature **116**, 643 [1925].

⁵²⁾ Ztschr. Physik **34**, 807 [1925].

⁵³⁾ Ebenda **26**, 161 [1924]; **34**, 795 [1925].

⁵⁴⁾ Ebenda **26**, 169 [1924].

⁵⁵⁾ Proceed. Cambridge Philos. Soc. **22**, 834 [1925].

⁵⁶⁾ Ellis u. Skinner, Proceed. Royal Soc. London A. **105**, 165, 185 [1924].

⁵⁷⁾ Proceed. Cambridge Philos. Soc. **22**, 849 [1925]; ⁵⁸⁾ Ebenda **22**, 832, 838 [1925]; Proceed. Royal Soc. London A. **109**, 166 [1925].

⁵⁹⁾ Physical Review [2] **27**, 257 [1926].

⁶⁰⁾ Proceed. Royal Soc. London A. **109**, 540 [1925].

⁶¹⁾ Naturwiss. **12**, 1146 [1924].

⁶²⁾ Compt. rend. Acad. **180**, 1166 [1925].

⁶³⁾ Proceed. Cambridge Philos. Soc. **22**, 595 [1925].

⁶⁴⁾ Nature **116**, 897 [1925].

⁶⁵⁾ Naturwiss. **14**, 719 [1926]; vgl. auch Fajans, ebenda **14**, 963 [1926].

besonders die Darstellung des aktiven Niederschlags des Radiums von Irène Curie⁶⁶⁾, die umfassenden Untersuchungen über das Polonium von Escher-Desrièrres⁶⁷⁾, über das Mesothor 2 von Hahn und Erbacher⁶⁸⁾, die Fällungs- und Adsorptionsversuche mit radioaktiven Elementen von Hahn⁶⁹⁾ und von Mc Hutchison⁷⁰⁾ und die Untersuchungen über das Emanierungsvermögen von Radiumpräparaten von Hahn⁷¹⁾ zu nennen.

Kristallstruktur.

Während unsere Vorstellungen über den Bau der Atome doch mehr oder minder auf spekulativen Überlegungen fußen, und ihre Richtigkeit dadurch bewiesen wird, daß sie mit den experimentellen Ergebnissen nicht im Widerspruch stehen, so erhalten wir über den Bau der Kristalle mit Hilfe der Röntgenspektroskopie in vielen Fällen doch ganz eindeutigen Aufschluß. Die Symmetriegesetze sondern von einer Fülle von Möglichkeiten diejenigen heraus, die energetisch die stabilsten sind. Weissenberg⁷²⁾ hat auf Grund der Symmetriellehre für eine große Anzahl von Verbindungen aller Arten ihre möglichen Strukturen tabellarisch zusammengestellt, und der Röntgenographie bleibt die Entscheidung zwischen den einzelnen Möglichkeiten vorbehalten. Die Symmetriellehre führt indessen in vielen Fällen zu anderen Ergebnissen als die alte Stereochemie der organischen Verbindungen von van't Hoff. So fordert die neue Theorie für Verbindungen vom Typus CR₃, je nach der Symmetrieart der Substituenten entweder ein reguläres Tetraeder oder eine Pyramide, während nach der Stereochemie von van't Hoff derartige Moleküle nur Tetraederform besitzen würden. Ein Beweis für die Theorie von Weissenberg ist der röntgenographische Befund sowohl von Mark und Weissenberg⁷³⁾ als auch von Huggins und Hendricks⁷⁴⁾, daß eine Verbindung obigen Typus, das Pentaerythrit, keine Tetraederkonfiguration besitzt, sondern daß die vier CH₂OH-Gruppen in einer Ebene liegen. Sogar für die einfachste Verbindung dieser Art, für das Methan, wird von Guillemin⁷⁵⁾ aus verschiedenen Linienabständen in den ultraroten Banden die Pyramidenform für das Molekül wahrscheinlich gemacht. Weissenberg⁷⁶⁾ führt in seinen Arbeiten auch einen neuen Begriff, den der Dynade, ein, das ist eine beliebig aus dem Gitter herausgegriffene Menge M von Atomen, von denen jedes durch stärkere Kräfte an M als an eine beliebige nicht in M befindliche Atommenge gebunden ist. Dieser Begriff kann vielleicht später einmal, wenn die Röntgenoskopie noch weitere Fortschritte gemacht hat, die Bedeutung des jetzigen Molekülbegriffs erreichen. Auf die allgemeinen Zusammenhänge zwischen der Struktur der Kristallgruppen und kristallographischer Metrik der Kristallgebilde hat Her-

linger⁷⁷⁾ hingewiesen. Ehrenberg⁷⁸⁾ hat beim Natriumchlorid höhere Ionensymmetrie im Kristallgitter gefunden als die kristallographisch geforderte Mindestsymmetrie. Die meisten natürlichen Kristalle haben nach Mark⁷⁹⁾ gar kein einheitliches, den ganzen Bereich durchsetzendes Gitter, sondern sie bestehen aus vielen kleinen in sich einheitlichen Teilen, die alle gleich orientiert sind. Die Versuche von Volmer und Adhikari⁸⁰⁾ über Kristallwachstum und Auflösung bestätigen die Anschauung von Volmer, daß an der Oberfläche von Kristallen eine Schicht beweglicher Moleküle vorhanden ist.

Die Anzahl der untersuchten Kristallstrukturen ist riesengroß, und eine Aufzählung der speziellen Arbeiten würde hier nicht am Platze sein. Grundlegend sind die Arbeiten von V. M. Goldschmidt⁸¹⁾ und seinen Mitarbeitern, die aus ungeheurer Menge experimentellen Materials neue Erfahrungssätze über die Kristallstruktur, Isomorphie, Antisomorphie, Morphotropie und Polymorphie anorganischer Verbindungen aufstellen und eine große Reihe von Ionenabständen im Gitter berechnen. Die Bedeutung der Ionenabstände beruht darin, daß sie als Ausgangspunkt für die Berechnung von Ionenradien dienen. Derartige Rechnungen sind von Grimm und Wolff⁸²⁾ für einwertige bis vierwertige Ionen mit 8 Außenelektronen, für Edelgase und für Ionen mit 18 Außenelektronen ausgeführt und die gewonnenen Ionenradien sind in Beziehung zu physikalischen und chemischen Eigenschaften und der Ordnungszahl gesetzt worden. Grimm⁸³⁾ zeigt ferner, daß die charakteristische Abstufung der Ionenradien in einer Gruppe des periodischen Systems sich bei vielen physikalischen und chemischen Eigenschaften wiederfindet. Bei einer Reihe von Eigenschaften ist daher die Ionengröße als ausschlaggebender Faktor anzusehen. Hund⁸⁴⁾ versucht die Gittertypen aus der Vorstellung, daß das Kristallgitter aus isotropen Ionen gegebener Polarisierbarkeit besteht, abzuleiten. Dieselbe Vorstellung gestattet auch eine Aussage über die Gestalt der Molekel. Besonders bei dem Kohlendioxyd ist die Gestalt der Molekel eine vielumstrittene Frage. Schäfer und Philipps⁸⁵⁾ nehmen die CO₂-Molekel als fast symmetrischen Kreisel an. Diese Anschauung wird von Dennison⁸⁶⁾ bestätigt, während im Gegensatz dazu Eucken⁸⁷⁾ auch für die Molekel im Gaszustand die röntgenographisch festgestellte, gestreckte Gestalt annimmt.

Die röntgenographische Methode zur Bestimmung der Struktur der Kristalle dient auch zur Aufklärung der Vorgänge bei der plastischen Formänderung der Metalle. Nach Schiebold⁸⁸⁾ liefern die Röntgenuntersuchungen eine Bestätigung der von Polanyi⁸⁹⁾ aufgestellten

⁶⁶⁾ Journ. Chim. physique **22**, 471 [1925].

⁶⁷⁾ Ann. Chim. [10] **5**, 251 [1926].

⁶⁸⁾ Physikal. Ztschr. **27**, 531 [1926].

⁶⁹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2014 [1926].

⁷⁰⁾ Proceed. Royal Soc. London A. **111**, 134 [1926].

⁷¹⁾ Liebig's Ann. **40**, 121 [1924]; Naturwiss. **12**, 1140 [1924]; Hahn u. Heidenhain, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 284 [1926].

⁷²⁾ Ztschr. Kristallographie **62**, 13, 52 [1925]; **63**, 221 [1926]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1526 [1926]; Ztschr. Physik **34**, 433 [1926].

⁷³⁾ Ztschr. Physik **17**, 301 [1923].

⁷⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 164 [1926].

⁷⁵⁾ Ann. Physik [4] **81**, 173 [1926].

⁷⁶⁾ Ztschr. Elektrochemie **31**, 530 [1925].

⁷⁷⁾ Ztschr. Kristallographie **62**, 454 [1925].

⁷⁸⁾ Ztschr. Physik **35**, 616 [1926].

⁷⁹⁾ Naturwiss. **13**, 1042 [1925].

⁸⁰⁾ Ztschr. Physik **35**, 170 [1925].

⁸¹⁾ Norske Videnskaps-Akad. i Oslo. Mat.-Naturvid. Kl. **1926**, No. 1, No. 2.

⁸²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **119**, 254 [1926].

⁸³⁾ Ebenda **122**, 177 [1926].

⁸⁴⁾ Ztschr. Physik **34**, 833 [1925]; Physikal. Ztschr. **26**, 682 [1925].

⁸⁵⁾ Ztschr. Physik **36**, 641 [1925].

⁸⁶⁾ Ebenda **38**, 137 [1926]; Philos. Magazine [7] **1**, 195 [1926].

⁸⁷⁾ Ztschr. Physik **37**, 714 [1926].

⁸⁸⁾ Ztschr. Metallkunde **16**, 417, 462 [1926].

⁸⁹⁾ Ztschr. Physik **17**, 42 [1923].

Theorie, daß bei einer plastischen Deformation eine „Biegegleitung“ stattfindet.

Mit Hilfe der Röntgenographie ist auch der Feinbau der Faserstoffe weiter aufgeklärt worden. Herzog und Gonnell⁹⁰⁾ finden für alle Kunstseiden mit Ausnahme der Acetatseide das Röntgendiagramm eines kristallinen Körpers und weisen röntgenographisch die Identität der pflanzlichen und tierischen Cellulose nach⁹¹⁾. Die Röntgenogramme deuten darauf hin, daß in der Cellulose mehr als eine kristalline Substanz enthalten ist⁹²⁾. Ähnliche Diagramme geben auch Chitin und Seidenfibroin. In allen Fällen bildet die Hauptmasse ein einziger oder ein Gemisch kristalliner Stoffe. Die Achse der Kristalle liegt in Faserrichtung, und die Kristalle sind in eine Kittsubstanz eingebettet. Die Untersuchungen wurden auf eine große Reihe von biologischen Naturstoffen ausgedehnt. Katz⁹³⁾ hat das Röntgenspektrogramm von Kautschuk bei verschiedenen Dehnungsgraden aufgenommen und für gewöhnlichen natürlichen Kautschuk das Bild eines amorphen Körpers gefunden. Von einem gewissen Dehnungsgrad an tritt indessen ein Faserdiagramm auf. Mit der Dehnung wurde der Kautschuk kristallinisch. Eine ähnliche Veränderung geht in Gelatinegallerten bei der Dehnung vor sich. Gelatinebänder zeigen nach der Dehnung, wie die Untersuchungen von Katz und Gerngroß⁹⁴⁾ ergeben, das charakteristische Röntgenspektrogramm des Faserkollagens⁹⁵⁾, so daß der von Gerngroß⁹⁶⁾ behauptete nahe Zusammenhang zwischen Gelatine und Kollagen hier deutlich zutage tritt.

Valenz.

Im gleichen Sinn, wie sich die Atomtheorie entwickelt hat, ist Hand in Hand damit auch die Theorie der Valenz fortgeschritten. Der fundamentale Schritt, die Valenzkräfte durch die Konfiguration der äußersten Elektronen im Atom zu erklären, liegt schon vor dieser Berichtsperiode, aber in diese Jahre fällt der große Ausbau der Elektronentheorie der Valenz. Eine Fülle von Arbeiten sind durch die von der Faraday-Society 1923 veranstaltete Generaldiskussion über die Valenztheorien angeregt worden, wo auch G. N. Lewis⁹⁷⁾ seine neue auf dem Bohrschen Atommodell fußende Elektronentheorie der Valenz und der chemischen Bindung, die sich inzwischen aufs beste bewährt hat, vorgetragen hat. Nicht nur auf dem Gebiete der anorganischen Chemie hat die Elektronentheorie der Valenz Anwendung gefunden, sondern auch in der organischen Chemie, wo es so viel schwieriger ist, die Fülle der hier auftretenden Erscheinungen nebeneinander verträglich durch dieselbe Theorie zu erklären. Auf der Grundlage der Lewisschen Theorie ruht auch das von Pauling⁹⁸⁾ für die Elektronenstruktur des Benzols aufgestellte Modell, das mit den chemischen Eigenschaften und Reaktionen des Benzols und seiner Derivate im besten Einklang steht. Dasselbe gilt auch für die analogen Elektronenstrukturformeln für Naphthalin und Anthracen.

Aus der Kristallstruktur folgert Huggins⁹⁹⁾, daß sich, wie auch die Lewissche Theorie voraussagt, im Diamanten und in Kristallen ähnlicher Struktur, je zwei Valenzelektronen in den Ecken eines Tetraeders um jedes Atom befinden, und daß jedes Elektronenpaar zu zwei Atomen gehört. Kharasch und Sher¹⁰⁰⁾ berechnen aus der Valenzelektronenverschiebung die Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen erfahren wir von Grimm und Sommerfeld¹⁰¹⁾, daß neben der bei maximaler Valenzbetätigung vorherrschenden Tendenz zur Bildung von Achter- bzw. Achtzehnerschalen, der Edelgaskonfiguration, auch die Bildung von Zweier- und Viererschalen angestrebt wird, deren bevorzugte Stabilität sich auch aus der Stonerschen¹⁾ Untergruppeneinteilung ergibt. Die Tendenz zur Bildung von Zweierschalen ist besonders bei der Valenzbetätigung der Elemente der sogenannten Untergruppen des periodischen Systems zu finden. Nach Blanchard und Gilliland¹⁰²⁾ können Achtzehnerschalen als Kennzeichen für die sekundäre Valenz angesehen werden, welche nur eine lockere Bindung zwischen den Atomen im Molekül bewirkt, während bei Verbindungen, die durch primäre Valenz verknüpft sind, die Achterschalen bevorzugt werden. Die verschiedenartigen stabilen Elektronenkonfigurationen bei den in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftretenden Elementen werden von Bredaeg¹⁰³⁾ behandelt. Die bei der Valenzänderung vor sich gehenden Umordnungen in der Elektronenhülle des Atoms sind mit Energieänderungen verknüpft, die ihrerseits wieder mit den Absorptionsbanden des Röntgenspektrums des betreffenden Elementes in Beziehung gesetzt werden: mit abnehmender Zahl der leicht beweglichen, äußeren Elektronen des Atoms, d. h. mit Annäherung an die maximale Wertigkeitsstufe, werden die Frequenzen der Absorptionsdiskontinuitäten zu höheren Werten hin verschoben. Ray¹⁰⁴⁾ findet, daß die Wellenlängendifferenz für das Emissions-K α -Dublett bei den Elementen mit verschiedenen Wertigkeitsstufen in verschiedenen Verbindungen mit zunehmender Valenz abnimmt.

Wie früher Langmuir so hat auch Laurie¹⁰⁵⁾ die Valenzbetätigung durch Magnetonen zu erklären versucht. Eine Beziehung zwischen der Valenz der Zentralatome und den magnetischen Eigenschaften einer Komplexverbindung ist deutlich aus den Arbeiten von Welo und Baudisch¹⁰⁶⁾ und denen von Bose¹⁰⁷⁾ ersichtlich. Zugunsten einer magnetischen Theorie der Valenz sprechen nach Williams¹⁰⁸⁾ auch die zwischen der Summe der Ordnungszahlen der Atome in einer Substanz, der sogenannten Molekelnummer, und ihren magnetischen Eigenschaften — bei gerader Molekelnummer Diamagnetismus, bei ungerader Paramagnetismus — bestehenden Beziehungen, die von ihm an einer Reihe von Verbindungen bestätigt wurden.

Sowohl W. A. Noyes¹⁰⁹⁾ als auch Briggs¹¹⁰⁾

⁹⁰⁾ Kolloid-Ztschr. **35**, 201 [1924].

⁹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **141**, 63 [1924].

⁹²⁾ Naturwiss. **12**, 955, 1153 [1924].

⁹³⁾ Chem.-Ztg. **49**, 353 [1925]; Naturwiss. **13**, 410 [1925]; Gummi-Ztg. **39**, 1044 [1925]; Kolloid-Ztschr. **36**, 300 [1925].

⁹⁴⁾ Naturwiss. **13**, 900 [1925].

⁹⁵⁾ Vgl. Herzog u. Gonnell, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2228 [1925].

⁹⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **38**, 85 [1925].

⁹⁷⁾ Trans. Faraday Soc. **19**, 452 [1924].

⁹⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1132 [1926].

⁹⁹⁾ Physical Review [2] **27**, 286 [1926].

¹⁰⁰⁾ Journ. phys. Chem. **29**, 625 [1925].

¹⁰¹⁾ Ztschr. Physik **36**, 36 [1926].

¹⁰²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 872 [1926].

¹⁰³⁾ Compt. rend. Acad. **180**, 653 [1925]; Ann. scient. Univ. Jassy **13**, 315 [1926]; **14**, 47 [1926].

¹⁰⁴⁾ Philos. Magazine [6] **49**, 168 [1925].

¹⁰⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **20**, 1 [1924].

¹⁰⁶⁾ Nature **116**, 606 [1925]; ¹⁰⁷⁾ Ebenda **117**, 84 [1926].

¹⁰⁸⁾ Physical Review [2] **28**, 167 [1926].

¹⁰⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 425 [1924].

¹¹⁰⁾ Philos. Magazine [6] **47**, 702 [1924].

fassen den Unterschied zwischen der polaren und der nicht polaren Bindung nur als einen graduellen auf. Elektrovalenz und Kovalenz sind nach Briggs nur zwei ideale Grenzfälle, denen sich die Wirklichkeit mehr oder weniger nähert. Über die Polarität homöopolarer Moleküle schließt Scheibe¹¹¹⁾ aus dem optischen Verhalten und der Dielektrizitätskonstanten, daß bei Kohlenwasserstoffen die Polarität so gering ist, daß man annehmen muß, daß die den beiden Kohlenstoffatomen einer C-C-Bindung zugehörenden Elektronen fast gleichmäßig verteilt sind. Die Verteilung ändert sich, wenn ein neues Atom, z. B. ein Sauerstoffatom, eingeführt wird. Die entstehenden Verbindungen haben meistens deutlich Dipolcharakter. In vielen Fällen läßt sich die Polarität organischer Moleküle optisch nachweisen. Auch das Jod- und das Brommolekül sind nach Scheibe polar. Bei Kristallen mit Diamant- und Wurzitgitter vermuten auch Grimm und Sommerfeld¹⁰¹⁾ polaren Bau. Sie zeigen, daß es vom Energieinhalt abhängt, ob eine polare oder eine nicht polare Bindung zustande kommt. Es tritt stets der Fall ein, bei dem die Energie des entstehenden Gebildes den kleineren Wert besitzt. Die Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen läßt sich nach Lowry¹¹²⁾ in eine polare und eine nicht polare Bindung zerlegen. Diese Annahme der semipolaren Doppelbindung kann zur Erklärung der optischen Aktivität komplizierter organischer Verbindungen nützlich sein.

Kinetik.

Bei der Erklärung des Mechanismus chemischer Reaktionen stehen sich zwei Theorien gegenüber, die Strahlungshypothese und die Stoßtheorie. Beide erklären einen großen Komplex der untersuchten Reaktionen, aber es ist schwer, die Gesamtheit des experimentell ermittelten Tatsachenmaterials durch nur eine Theorie zu erklären. Die ältere Strahlungshypothese, aufgestellt von W. C. Lewis und Perrin, ist im Laufe der Zeit dahin verallgemeinert worden, daß die Aktivierung der Moleküle nicht, wie anfangs angenommen, durch Absorption monochromatischer Strahlung erfolgt, sondern daß die absorbierte Strahlung sich über ein breites Band erstreckt. Dieser sogenannten allgemeinen Strahlungstheorie räumen sowohl Lewis und Smith¹¹³⁾ als auch ganz besonders Tolman¹¹⁴⁾ einen großen Gültigkeitsbereich ein. Rice¹¹⁵⁾ versucht unter bestimmten Voraussetzungen über die Absorption des Oscillators die Quantenannahme in der allgemeinen Strahlungstheorie zu stützen. Roy¹¹⁶⁾ faßt die Aktivierung als Lockerung der chemischen Bindungen auf, die sowohl von Emission als auch von Absorption von Strahlung aller Frequenzen, die einen bestimmten Grenzwert überschreiten, herrühren kann. Das Molekül durchläuft dabei eine Reihe von Quantenzuständen, bevor es den „reaktionsfähigen“ Zustand erreicht. Auf Grund dieser Vorstellung gewinnt Roy ein Geschwindigkeitsgesetz für monomolekulare Reaktionen.

Dem gegenüber steht die Stoßtheorie, die von

Klein und Rosseland¹¹⁷⁾ begründet und von Franck und seinen Schülern ausgebaut ist. Nach Franck¹¹⁸⁾ sind prinzipiell bei jeder Reaktion neutraler Atome oder Moleküle Stöße notwendig, die einen Quantenübergang des Systems hervorrufen. Der Überschuß der Anregungsenergie wird durch Zusammenstoß mit einem dritten Atom oder Molekül (Dreierstoß), das sich sonst nicht weiter an der Reaktion beteiligt, abgeführt. Bei der Reaktion elektrisch geladener Teilchen kann der Energieüberschuß anstatt durch Dreierstöße auch durch Strahlung abgegeben werden. Diese Vorstellungen finden eine glänzende Bestätigung in den Untersuchungen über die Auslöschung der Fluoreszenz durch Beimengungen fremder Gase. Die Theorie der Dreierstöße versagt in dieser Form indessen bei der Deutung der Ergebnisse von Beutler und Polanyi¹¹⁹⁾, welche die Reaktionsgeschwindigkeit Licht emittierender Reaktionen, z. B. zwischen Natriumdampf und den Halogenen, nach der Lichtausbeute bestimmen. Hier bleibt die Dreierstoßtheorie weit hinter den gefundenen Werten zurück, und Polanyi und Wigner¹²⁰⁾ haben daher eine Theorie aufgestellt, derzufolge auch die Wahrscheinlichkeit, daß zusammenstoßende Moleküle mit quantenhaft zulässiger Energie zu einem neuen Molekül zusammentreten, nicht ausgeschlossen wird. Diese Theorie führt fast stets zu größeren Geschwindigkeiten als die Dreierstoßtheorie. Smyth¹²¹⁾ legt dar, daß auch eine Übertragung der potentiellen Energie, die in angeregten Atomen aufgespeichert ist, durch Stöße zweiter Art auf Elektronen erfolgen kann, und es ist Smyth auch gelungen, in Joddampf eine Elektronenbeschleunigung experimentell nachzuweisen.

Am wenigsten können die Aktivierungstheorien eine homogene monomolekulare Reaktion erklären. Bisher war die bei Zimmertemperatur erfolgende Zersetzung von Stickstoffpentoxid die einzige bekannte Reaktion dieser Art. Die Stoßtheorie versagt hier völlig, und mit der Strahlungstheorie stehen die Befunde von Taylor¹²²⁾ und von Daniels¹²³⁾, daß infrarote Strahlen ohne Einfluß auf die Reaktion sind, im Widerspruch. Neuerdings hat sich nach der Untersuchung von D. F. Smith¹²⁴⁾ auch die thermische Zersetzung von Sulfurylchlorid als homogene monomolekulare Gasreaktion ergeben, und Hinshelwood und Hutschison¹²⁵⁾ sehen auch in der thermischen Zersetzung von Acetondampf eine homogene Reaktion erster Ordnung.

Besonders gefördert worden sind die Untersuchungen der heterogenen katalytischen Reaktionen. Wenn auch über das Wesen der Katalyse noch viele Unklarheiten herrschen, so hat doch ihre Anwendung die größten Früchte gezeitigt. So ist es z. B. in jüngster Zeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik¹²⁶⁾ gelungen, mit Hilfe geeigneter Katalysatoren Methylalkohol und dessen Homologen synthetisch darzustellen. Die Katalysatoren können aus Metallen, Legierungen, Oxyden oder Oxydgemischen bestehen. Wesentlich ist, daß bei einem Druck von mindestens 50 Atm. gearbeitet werden muß, die

¹¹⁷⁾ Ztschr. Physik 4, 46 [1921].

¹¹⁸⁾ Naturwiss. 12, 1063 [1924]; Ztschr. Elektrochemie 31, 350 [1925].

¹¹⁹⁾ Naturwiss. 13, 711 [1925].

¹²⁰⁾ Ztschr. Physik 33, 429 [1925].

¹²¹⁾ Proceed. National Acad. Sc. Washington 11, 679 [1925].

¹²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 577 [1926]; ¹²³⁾ Ebenda 48, 607 [1926]; ¹²⁴⁾ Ebenda 47, 1862 [1925].

¹²⁵⁾ Proceed. Royal Soc. London A. 111, 245 [1926].

¹¹¹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1321 [1926].

¹¹²⁾ Trans. Faraday Soc. 19, 485, 488, 497 [1923]; Philos. Magazine [6] 46, 964, 1013 [1923]; Chemistry and Ind. 44, 970 [1925]; Bull. Soc. chim. France [4] 39, 203 [1926].

¹¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1508 [1925].

¹¹⁴⁾ Ebenda 47, 1524 [1925].

¹¹⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 120, 83 [1926]; Trans. Faraday Soc. 21, 494 [1926].

¹¹⁶⁾ Proceed. Royal Soc. London A. 110, 543 [1924]; Ztschr. Physik 34, 499 [1925].

¹²⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 546 [1925]; Chemiker-Ztg. 49, 463 [1925]; Amer. Pat. 1 569 775; Engl. Pat. 240 955; Franz. Pat. 585 169.

Temperatur kann zwischen 250 und 600° variieren. Bei der Ammoniaksynthese sind jetzt Arbeitsbedingungen herausgefunden, unter denen die Katalysatoren Uran und Osmium durch Eisen ersetzt werden können. Mit-tasch¹²⁷⁾ hält die Zwischenreaktionstheorie für die leistungsfähigste der herrschenden Theorien. Die Wirkung eines Katalysators läuft oft darauf hinaus, daß er eine Reaktionsauslese oder eine Reaktionslenkung bewirkt, dieses unterscheidet die katalytischen Reaktionen von den nicht katalytischen. Benton und Emmett¹²⁸⁾ haben bei der Synthese von Wasserdampf in Gegenwart von Nickel eine vorübergehende Oxydation des Nickels experimentell bestätigt. Nach Bodenstein¹²⁹⁾ entsteht im Gegensatz zu dem Gesagten bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff am Platindraht kein Zwischenprodukt, sondern die Reaktionsbeschleunigung wird nicht nur bei der Hydrierung, sondern bei jeder heterogenen Katalyse auf die Deformation der an der festen Oberfläche adsorbierten Moleküle zurückgeführt. Dieser Gedanke wird auch von Zelinsky¹³⁰⁾ zur Erklärung der Hydrierungs- und Dehydrierungskatalyse herangezogen. Die Form der Moleküle soll für den Verlauf katalytischer Prozesse von großer Bedeutung sein, und eine Formänderung unter dem Einfluß von Metallen ist schon lange beobachtet worden, z. B. die Umwandlung von α -Pinen in i-Pinen. Ein typisches Beispiel für die Formänderung eines Moleküls durch bloße Kontaktaktivierung ist der von Zelinsky gefundene Übergang des asymmetrischen in das symmetrische System bei der Dehydrierung von 1-Cyclohexyl-3-methylcyclopentan, welche zu Diphenyl führt. In dem von Taylor¹³¹⁾ veröffentlichten vierten Bericht des Ausschusses für Kontaktkatalyse werden die katalytischen Erscheinungen durch folgende Theorie erklärt: ein aktiver Katalysator ist ein unvollständig kristallisierter Körper, der noch Atomgruppen außerhalb des Kristallgitterverbandes enthält. Diese sind weniger fest an Nachbaratome gebunden als die Kristallflächen angehörenden Atome und bestimmen die Wirksamkeit des Katalysators.

Photochemie.

Das Grundgesetz der Photochemie ist das Einsteinsche Äquivalentgesetz. Der Verlauf photochemischer Reaktionen ist im allgemeinen so kompliziert, daß man aus den Gesamtumsetzungen in den seltensten Fällen die Gültigkeit dieses Gesetzes erkennen kann. Mit der experimentellen Prüfung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes haben sich daher eine Reihe von Forschern beschäftigt, und es ist ein vielumstrittener Gegenstand der allgemeinen Diskussion auf der Tagung der Faraday-Society in Oxford 1925 gewesen. Als ungültig erklärt wurde das Gesetz nur von Plotnikow¹³²⁾, während sonst wohl allgemein die Gültigkeit des Gesetzes für den Primärvorgang angenommen wird, auch wenn eine experimentelle Bestätigung dafür sich nicht immer direkt beibringen läßt. Daß in der Praxis das Gesetz nicht erfüllt erscheint, liegt nach Allmand¹³³⁾ daran, daß 1. die sekundären Reaktionen nicht stöchiometrisch mit den Primärreaktionen gekoppelt sind, 2. daran, daß nicht alle Moleküle durch eine Ab-

sorption aktiviert werden, und 3. daran, daß der Primärvorgang zur Bildung von Produkten führen kann, die nicht grundsätzlich unbeständig in bezug auf die absorbierenden Moleküle sind. Rideal¹³⁴⁾ ist in der Zusammenfassung der Diskussion der Faraday-Society der Ansicht, daß ein photochemischer Schwellenwert existiert, dessen Wert nicht notwendig mit einem Maximum oder einer unteren Grenze in der Absorptionsbande eines komplexen Moleküls zusammenzufallen braucht. Diese Ansicht wurde auch von Bowen¹³⁵⁾ vertreten.

Auf Grund zahlreicher Experimentaluntersuchungen, der Zersetzung von Chlordioxyd von Bodenstein und Kistiakowski¹³⁶⁾, des Jodwasserstoffzerfalls von Bodenstein und Lieneweg¹³⁷⁾, des Zerfalls von Ozon im ultravioletten und roten Licht von Kistiakowski¹³⁸⁾ und der Bromwasserstoffsynthese von Bodenstein und Lütkemeyer¹³⁹⁾, hat Bodenstein¹⁴⁰⁾ einen Mechanismus photochemischer Prozesse entwickelt und einfache Reaktionsgleichungen aufgestellt. Am häufigsten untersucht wurde die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff unter dem Einfluß des Lichts. Als Ursache der gesteigerten Reaktionsfähigkeit des Chlors durch Bestrahlung wird von Taylor¹⁴¹⁾ und anderen die Aufnahme von Strahlungsenergie durch das Chlormolekül unter Änderung seiner inneren Konfiguration angenommen. Eine Theorie über den Mechanismus dieser Reaktion ist von Norrish¹⁴²⁾ und von Cathala¹⁴³⁾ aufgestellt worden. Die Kinetik der Reaktion, deren Geschwindigkeit durch den Einfluß von Wasser beträchtlich erhöht wird, wurde von Chapman¹⁴⁴⁾, Berthoud¹⁴⁵⁾, Bowen¹⁴⁶⁾ und Marshall¹⁴⁷⁾ verfolgt. Den Einfluß der Wellenlänge und des Wasserdampfdruckes haben Coehn und Jung¹⁴⁸⁾ geprüft. Kornfeld und Müller¹⁴⁹⁾ haben eine Proportionalität zwischen der absorbierten Lichtmenge und den umgesetzten Chlormolekeln gefunden, dieselbe folgt auch aus den Arbeiten von Coehn und Jung¹⁴⁸⁾ und von Bowen¹⁵⁰⁾. Die Rolle des Wassers speziell hat Norrish¹⁴²⁾ u. ¹⁵¹⁾ durch eine Wandkatalyse zu erklären versucht, doch diese Erklärung wird durch eine neue Untersuchung von Coehn und Heymer¹⁵²⁾, die bereits früher¹⁵³⁾ ein Kettenschema für die Reaktion bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Feuchtigkeit aufgestellt haben, widerlegt.

Die Zersetzung der Silberhalogenide durch Licht ist von großer Bedeutung für die photographische Platte. Als grundlegende Untersuchung ist hier die Arbeit von

¹³⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. **120**, 313 [1926]; Trans. Faraday Soc. **21**, 652 [1926].

¹³⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **120**, 157 [1926]; Trans. Faraday Soc. **21**, 543 [1926].

¹³⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. **116**, 371 [1925]; ¹³⁷⁾ Ebenda **119**, 123 [1926]; ¹³⁸⁾ Ebenda **117**, 337 [1925]; ¹³⁹⁾ Ebenda **114**, 208 [1924]; ¹⁴⁰⁾ Ebenda **120**, 129 [1926]; Trans. Faraday Soc. **21**, 525 [1926].

¹⁴¹⁾ Philos. Magazine [6] **49**, 1165 [1925].

¹⁴²⁾ Journ. Chem. Soc. London **127**, 2316 [1925].

¹⁴³⁾ Journ. Chim. physique **23**, 78 [1926].

¹⁴⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London **123**, 3062 [1923].

¹⁴⁵⁾ Helv. Chim. Acta **7**, 324 [1924].

¹⁴⁶⁾ Journ. Chem. Soc. London **125**, 1233 [1924].

¹⁴⁷⁾ Journ. phys. Chem. **29**, 842, 1453 [1925].

¹⁴⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. **110**, 705 [1924]; ¹⁴⁹⁾ Ebenda **117**, 242 [1925].

¹⁵⁰⁾ Philos. Magazine [6] **50**, 879 [1925].

¹⁵¹⁾ Ztschr. physik. Chem. **120**, 205 [1926]; Trans. Faraday Soc. **21**, 57 [1926].

¹⁵²⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1794 [1926].

¹⁵³⁾ Naturwiss. **14**, 299 [1926].

¹²⁷⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 13 [1926].

¹²⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 632 [1926].

¹²⁹⁾ Liebigs Annalen **440**, 177 [1924].

¹³⁰⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2755 [1925].

¹³¹⁾ Journ. phys. Chem. **30**, 145 [1926].

¹³²⁾ Ztschr. physik. Chem. **120**, 69 [1926]; Trans. Faraday Soc. **21**, 484 [1926].

¹³³⁾ Ztschr. physik. Chem. **120**, 1 [1926]; Trans. Faraday Soc. **21**, 438 [1926].

Eggert und Noddack¹⁵⁴⁾ zu nennen, welche die Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes erneut bestätigt unter der Voraussetzung, daß das Silberhalogenid das Licht absorbiert, was die genannten Forscher — im Gegensatz zu der Annahme von Weigert¹⁵⁵⁾, daß das AgCl selbst nicht lichtempfindlich ist — auch beweisen. Die quantitative Bestimmung ergibt, daß die Menge des durch Belichtung ausgeschiedenen Silbers anfangs proportional der Lichtmenge ist, und daß Silberchlorid für $\lambda = 436, 405$ und 365 in steigendem Maße lichtempfindlich ist. Aus der Untersuchung von Leszynski¹⁵⁶⁾ folgt, daß das Silber keineswegs an der Stelle ausgeschieden wird, an der die Absorption stattgefunden hat, sondern daß man vielmehr mit einer Wanderung des durch die Lichtabsorption abgespaltenen Elektrons zu rechnen hat, das an anderer Stelle aus einem AgBr-Molekül das Ag frei macht, was im Einklang mit der bereits genannten Anschauung von Volmer steht, daß die Moleküle in der Adsorptionsschicht beweglich sind. Demnach spielt sich der Primärprozeß nicht, wie gewöhnlich angenommen wurde, an einem Molekül ab, sondern er vollzieht sich im ganzen Kristallgitter. Die Ergebnisse einer Experimentaluntersuchung über die Zersetzung von Halogensilberkörnern von Trivelli und Sheppard¹⁵⁷⁾ werden durch autokatalytische Orientierung der Photolyse gedeutet. Die wirksame Energie wird auch nach diesen Untersuchungen vom Silberhalogenid absorbiert; Ausgangspunkt dafür sind die Kerne, die aber bei fortschreitender Belichtung ihre Bedeutung verlieren, während die primär ausgeschiedenen Teilchen als optische Sensibilisatoren wirken sollen. Toy¹⁵⁸⁾ wendet sich gegen die häufig gemachte Annahme einer optischen Sensibilisation durch die Keime, da gereifte und ungereifte Emulsionen gleiche spektrale Empfindlichkeit zeigen. Zur Aufklärung der bisher noch ziemlich rätselhaften Vorgänge in photographischen Platten wird vielleicht die Arbeit von Sheppard¹⁵⁹⁾ einen großen Teil beitragen können. In ihr wird gezeigt, daß in den Empfindlichkeitskernen der Silberbromidkörner die Gelatine der photoaktive Körper ist. Es ist gelungen, aus Gelatine ein Produkt zu extrahieren, das besonders wirksam ist. Dieses Produkt findet sich auch in Extrakten von Bohnen, Erbsen und ihren Hülsen und in Getreidekörnern, immer in Gegenwart von Phytosterin. Besonders wirksam sind die Samenkörner von schwarzem Senf. Das Produkt, das wahrscheinlich Allylsenföl ist, bildet mit dem Bromsilber Silbersulfid, das der Träger der Empfindlichkeit sein soll. Daß gerade das auf diese Weise gebildete Ag_2S so stark sensibilisierend wirkt, während das aus Natriumsulfid oder Natriumhydrosulfid gebildete Ag_2S diese Eigenschaft nicht hat, wird dadurch erklärt, daß zur Sensibilisation ganz bestimmte Störungen im Kristallgitter erforderlich sind, die bei Umsetzungen mit Sulfiden nicht erreicht werden. A. Lumière, L. Lumière und Seyewetz¹⁶⁰⁾ bestätigen die von Sheppard gemachte Beobachtung.

Thermochemie.

Nach dem Nernstschen Wärmethorem ist am absoluten Nullpunkt die Entropie Null. Da eine direkte ex-

perimentelle Prüfung der Nullpunksentropie nicht möglich ist, ist man auf Extrapolationen angewiesen. Für alle festen und flüssigen Körper wird diese Folgerung aus dem Nernstschen Theorem auch bestätigt, aber für kondensierte Gase haben in neuerer Zeit Eucken und Fried¹⁶¹⁾ Abweichungen gefunden, die für den Wasserstoff statt des Wertes Null den Wert $R \cdot \ln 2$ für die Nullpunksentropie ergaben. Simon¹⁶²⁾ hält jedoch diese Berechnungen von Eucken und Fried nicht für schlüssig. Die Diskrepanz, die die Entartung der Gase in der Thermodynamik hervorruft, versucht Njegowan¹⁶³⁾ dadurch zu überbrücken, daß die Integrationskonstante der Entropiegleichung gleich Null gesetzt wird. — Neue Berechnungen der Entropie sind ausgeführt worden an Stickstoff und Sauerstoff von Rodebush, Andrews und Taylor¹⁶⁴⁾. Fogler und Rodebush¹⁶⁵⁾ bestimmen den Dampfdruck von Hg- und Cd-Dampf, Rodebush und Dixon¹⁶⁶⁾ den von Zn- und Pb-Dampf und erschließen daraus die Atomwärme und Entropie dieser Metaldämpfe. Die Atomwärme von Eisen und Nickel bei tiefen Temperaturen ist von Rodebush und Michalek¹⁶⁷⁾ untersucht worden und die Entropie berechnet. Abweichungen der Entropiekurve von der theoretischen Debye-kurve bei höherer Temperatur werden in Zusammenhang mit der Kristallstruktur gebracht. Fast von derselben Bedeutung wie die Entropie ist die chemische Konstante, die in viele Rechnungen statt der Entropie eingeht. Für einen festen Körper mit einatomigem Dampf soll die chemische Konstante $i = i_0 + \frac{3}{2} \log M$ (M = Molekulargewicht) sein. Egerton¹⁶⁸⁾ hat zahlreiches Material gesammelt, das auf Dampfdruckmessungen und Bestimmungen von spezifischen Wärmen zurückgeht, und das für die Konstante i_0 den Wert 1,589 bestätigt. Nach neueren Dampfdruckmessungen von Egerton¹⁶⁹⁾ bilden auch Natrium- und Kaliumdampf keine Ausnahme von dieser Regelmäßigkeit, während Ladenburg und Minkowski¹⁷⁰⁾ abweichend davon für Na 1,30 und für K 1,37 statt des oben genannten Wertes gefunden hatten. Bei zweiatomigen Gasen hängt die chemische Konstante vom Trägheitsmoment und der Symmetriezahl ab. Eucken, Karwart und Fried¹⁷¹⁾ finden aber für eine Reihe von Dämpfen mit dem sich aus der chemischen Konstanten ergebenden Trägheitsmoment und dem aus optischen Daten abgeleiteten keine gute Übereinstimmung. Eine Erklärung für diese Abweichung steht noch aus. Eastman¹⁷²⁾ stellt eine Gleichung für den Anteil der Elektronen an der Wärmekapazität von Metallen auf. Eine Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen ist von Zwicky¹⁷³⁾ entwickelt worden.

Mit dem Gebiet der tiefen Temperaturen beschäftigen sich besonders die Arbeiten aus dem Leidener kryogenen Institut. Der neueste dort erzielte Fortschritt ist das feste Helium. Keesom¹⁷⁴⁾ beobachtete das Er-

¹⁶¹⁾ Ztschr. Physik 29, 36 [1924]; 32, 150 [1925]; ¹⁶²⁾ Ebenda 31, 224 [1925]; 33, 946 [1925].

¹⁶³⁾ Ztschr. Elektrochemie 31, 631 [1925].

¹⁶⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 313 [1925]; ¹⁶⁵⁾ Ebenda 45, 2080 [1923]; ¹⁶⁶⁾ Ebenda 47, 1036 [1925]; ¹⁶⁷⁾ Ebenda 47, 2117 [1925].

¹⁶⁸⁾ Proceed. physical. Soc. 37, 75 [1925]; ¹⁶⁹⁾ Ebenda 38, 191 [1926].

¹⁷⁰⁾ Ztschr. Physik 8, 137 [1921]; ¹⁷¹⁾ Ebenda 29, 1 [1924].

¹⁷²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 552 [1926].

¹⁷³⁾ Physikal. Ztschr. 26, 664 [1925]; 27, 271 [1926].

¹⁷⁴⁾ Nature 118, 81 [1926]; Compt. rend. Akad. 183, 26, 189 [1926].

¹⁵⁴⁾ Ztschr. Physik. 31, 922, 942 [1925].

¹⁵⁵⁾ Weigert u. Schoeller, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1921, 641.

¹⁵⁶⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 24, 261 [1926].

¹⁵⁷⁾ Journ. physic. Chem. 29, 1568 [1925].

¹⁵⁸⁾ Brit. Journ. Photography 73, 295 [1926].

¹⁵⁹⁾ Bull. Soc. franç. Photographie [3] 12, 332 [1925].

¹⁶⁰⁾ Ebenda [3] 12, 338 [1925].

starren des flüssigen Heliums bei $4,2^{\circ}$ abs. und einem Druck von 140 Atm.; bei $3,2^{\circ}$ abs. sind nur noch 86 Atm. nötig, um das Helium erstarren zu lassen. Durch Extrapolation wurde die Erstarrungskurve des Heliums bis herab zu $1,1^{\circ}$ abs. erhalten. Festes Helium bildet eine homogene, durchsichtige Masse, deren Brechungsindex sich wahrscheinlich nur außerordentlich wenig von dem des flüssigen Heliums unterscheidet. Die Isothermen des Heliums bei $4,2^{\circ}$ abs. und darunter sind von Kamerlingh Onnes und Boks¹⁷⁵⁾ angegeben.

Von großer technischer Bedeutung ist ein neues Verfahren der General Electric Co. in Amerika, das Schweißen mit atomarem Wasserstoff, das von Langmuir¹⁷⁶⁾ und Weiman und Langmuir¹⁷⁷⁾ beschrieben wird. Durch eine zwischen Wolframelektroden übergehende Bogenentladung wird in Wasserstoffatmosphäre atomarer Wasserstoff gebildet. Bläst man diesen auf eine Metalloberfläche, dann wird infolge der katalytischen Wirkung des Metalls der atomare Wasserstoff sich wieder zu molekularem Wasserstoff rekombinieren, wobei für je 2 g gebildeten molekularen Wasserstoff eine Reaktionswärme von 98 000 cal frei werden. Auf diese Weise gelingt es, sogar die hochschmelzenden Metalle Molybdän, Wolfram und Tantal leicht zum Schmelzen zu bringen. Besonders geeignet zum Schweißen ist dieses Verfahren noch dadurch, daß die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs jeglich Oxydation der Metalle verhindert und eine Verunreinigung durch Kohlenstoff dabei nicht möglich ist.

Im Anschluß hieran müssen die Arbeiten über den atomaren Wasserstoff von Bonhoeffer¹⁷⁸⁾ genannt werden, die sich sowohl mit der Darstellung als auch mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften beschäftigen. Der atomare Wasserstoff wird bei der Entladung in Geißleröhren gebildet, und bei der Rekombination der Wasserstoffatome zu Molekeln findet Bonhoeffer einen interessanten Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirkung der Metalle und ihrer Wasserstoffüberspannung. Metalle mit hoher Überspannung erweisen sich als schlechte Katalysatoren. Bei der Rekombination werden nach Bonhoeffer 93 kcal frei; Bodenstein und Jung¹⁷⁹⁾ haben dafür aus dem HBr-Zerfall 106,7 kcal berechnet.

Paneth und Peters¹⁸⁰⁾ haben angegeben; daß sich beim Überleiten von gereinigtem Wasserstoff über einen glühenden Nernststift aktiver H_2 bildet, der durch seine Reaktion mit Schwefel bei Zimmertemperatur nachgewiesen wird. Bach¹⁸¹⁾ und Copaux, Pépérot und Hocart¹⁸²⁾ halten jedoch die Schwefelwasserstoffbildung nicht für einen überzeugenden Nachweis.

Elektrochemie.

Eine große Fortentwicklung hat die Theorie der starken Elektrolyte durch Debye und Hückel¹⁸³⁾ erfahren. Den Ausgangspunkt der neuen Theorie bildet das Coulombsche Kraftgesetz. Die Grundidee der Theorie ist, daß sich infolge elektrischer Anziehung

zwischen positiven und negativen Ionen in der Umgebung eines Ions im Mittel mehr Ionen mit entgegengesetztem als mit gleichem Vorzeichen befinden. Unter der Voraussetzung von Kugelform für die Ionen wird eine Formel für die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte abgeleitet, in der die Wirkung der interionischen Kräfte auf die Aktivität zum Ausdruck kommt. Eine entsprechende Formel für den osmotischen Druck der Ionen und eine etwas kompliziertere für die Leitfähigkeit spiegelt die Wirkung der interionischen Anziehungskräfte auf diese beiden Größen wieder. Diese Formeln gelten für hinreichende Verdünnung ganz exakt, Abweichungen machen sich erst bei höheren Konzentrationen bemerkbar. Die Theorie erklärt auch die Abnahme der osmotischen Wirkung der Ionen und die der Ionenbeweglichkeit mit zunehmenden Konzentrationen, so daß mit der Annahme der unvollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte endgültig aufgeräumt wird. Diese Theorie hat den Ausgangspunkt zahlreicher experimenteller Arbeiten gebildet und hat auch durch diese in den meisten Fällen eine kräftige Bestätigung erfahren. In den experimentellen Untersuchungen wird meistens die elektromotorische Kraft von Ketten oder die Gefrierpunktserniedrigung oder die Löslichkeit von Salzen gemessen, und daraus werden die Aktivitätskoeffizienten berechnet. Den ersten Weg hat unter anderen Scatchard¹⁸⁴⁾ eingeschlagen und auch in alkoholischen Lösungen (bis zu 1 mol. Lösungen) die Theorie genau bestätigt. Der zweite Weg wurde unter andern von Rodébusch und Hovorka¹⁸⁵⁾ benutzt, welche in verdünnten wässrigen Lösungen sehr exakte kryoskopische Messungen ausgeführt haben. Und der dritte Weg schließlich, die Bestimmung von Salzlöslichkeiten, hat Broenstedt und La Mer¹⁸⁶⁾ zu Aktivitätskoeffizienten geführt, welche die Formel von Debye und Hückel aufs beste bekräftigen. Auch A. A. Noyes¹⁸⁷⁾ hat die interionische Anziehungstheorie genau geprüft und in Gemeinschaft mit Baxter¹⁸⁸⁾ auch in alkoholischen Lösungsmitteln in verdünnten Lösungen Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Debye und Pauling¹⁸⁹⁾ legen dar, daß eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten auf das Grenzgesetz der Theorie, welches gilt, wenn sich die Konzentration dem Wert Null nähert, keinen Einfluß hat. Bjerrum¹⁹⁰⁾ hat die Verdünnungswärme einer Ionenlösung nach der Theorie von Debye und Hückel berechnet. — Nicht bestätigt wurde die Theorie durch die Untersuchung der Verdünnungswärme von Salzen bei sehr kleinen Konzentrationen von Nernst und Orthmann¹⁹¹⁾. Gronwall und La Mer¹⁹²⁾ stellen für konzentrierte Lösungen eine etwas modifizierte Theorie auf, nach der sich eine größere Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ergibt. Berechnungen der Ionenradien nach dieser Theorie lieferten bei 0° für NaCl, KCl und LiCl doppelt so große Werte als bei 20° . Bjerrum¹⁹³⁾ korrigiert die Theorie von Hückel und Debye unter Berücksichtigung der Ionenassoziation; das führt zu plausibleren Werten der Summe der Ionenradien. Eine Formel zur Berechnung des Grenzwertes

¹⁷⁵⁾ Ztschr. kompr. u. fl. Gase **25**, 41 [1926].

¹⁷⁶⁾ Science **62**, 463 [1925]; General Electric Review **29**, 160 [1926].

¹⁷⁷⁾ General Electric Review **29**, 168 [1926].

¹⁷⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. **113**, 199, 492 [1924]; **116**, 391 [1925]; Ztschr. Elektrochemie **31**, 521 [1925].

¹⁷⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. **121**, 127 [1926].

¹⁸⁰⁾ Ztschr. Elektrochemie **30**, 504 [1924].

¹⁸¹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1388 [1925].

¹⁸²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 141 [1925].

¹⁸³⁾ Physikal. Ztschr. **24**, 185, 334 [1923].

¹⁸⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 641, 648, 696, 2098 [1925].

¹⁸⁵⁾ Ebenda **47**, 1614 [1925]; ¹⁸⁶⁾ Ebenda **46**, 555 [1924];

¹⁸⁷⁾ Ebenda **46**, 1080, 1098 [1924]; ¹⁸⁸⁾ Ebenda **47**, 2122 [1925];

¹⁸⁹⁾ Ebenda **47**, 2129 [1925].

¹⁹⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. **119**, 145 [1926].

¹⁹¹⁾ Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1926**, 51.

¹⁹²⁾ Science **64**, 122 [1926].

¹⁹³⁾ Kong. Danske Vidensk. Meddelelser Math. phys. Kl. **7**, Nr. 9.

des Leitvermögens von einwertigen bis ein-n-wertigen Salzen in wässrigen und nicht wässrigen Lösungsmitteln hat Walden¹⁹⁴⁾ aufgestellt und ziemlich gute Übereinstimmung mit den extrapolierten Werten gefunden. Zwischen dem Leitfähigkeitsmodul des Lösungsmittels und dessen Dielektrizitätskonstanten ergab sich Proportionalität. Nach Walden und Ulich¹⁹⁵⁾ ist die Dielektrizitätskonstante verdünnter wässriger Lösungen kleiner als die des Wassers, während dagegen die Dielektrizitätskonstante schwach dissoziierender Lösungsmittel durch das Auflösen eines Elektrolyten vergrößert wird. Diesen Tatsachen trägt die Theorie von Grounwall und La Mer¹⁹²⁾ Rechnung.

In Metallen wird die Elektrizität durch Elektronen geleitet. Die von Bridgman¹⁹⁶⁾ beobachtete Umkehrung der Richtung des Peltiereffektes wird durch eine dualistische Theorie der metallischen Leitfähigkeit von Hall¹⁹⁷⁾ erklärt. Dabei wird zwischen „freien“ und „gebundenen“ Elektronen im Metall unterschieden. Die elektrische Leitung wird in der Hauptsache durch die „freien“ Elektronen besorgt, die bei ihrem Fortschreiten durch das Metall ihren Weg nicht notwendig zwischen den einzelnen Atomen zu nehmen brauchen, sondern auch durch die Atome hindurch können. Zu ähnlichen Anschauungen sind auf anderem Weg auch Millikan und Eyring¹⁹⁸⁾ gelangt. Bei Supraleitfähigkeit fällt nach Hall¹⁹⁷⁾ der Unterschied zwischen „freien“ und „gebundenen“ Elektronen fort, hier befindet sich, was die Leitfähigkeitselektronen anbetrifft, das ganze Metall im Fluß. Experimentelle Untersuchungen an Supraleitern bei der Temperatur des flüssigen Heliums sind von Kamerlingh Onnes¹⁹⁹⁾ und seinen Mitarbeitern an Blei, Zinn, Indium, Cadmium und Quecksilber ausgeführt worden. Die Forscher schließen aus ihren Arbeiten, daß für das Auftreten von Supraleitfähigkeit anscheinend Bedingung ist, daß die vorletzte Schale mit 18 Elektronen und die letzte mindestens mit 2 Elektronen besetzt ist, außerdem soll sich bei Supraleitfähigkeit zwischen benachbarten Atomen ein großer freier Raum befinden. Im Gegensatz zu den Befunden im Leidener Laboratorium stehen die Ergebnisse in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. W. Meißner²⁰⁰⁾ teilt darüber mit, daß bei der Temperatur des flüssigen Heliums weder bei Gold, Cadmium, Platin, Nickel, Eisen noch bei Silber Anzeichen für Supraleitfähigkeit gefunden wurden, sondern daß der Widerstand noch bei 1,3° abs. normal war.

Illig²⁰¹⁾ ist es gelungen, durch Schmelzflußelektrolyse bis zu 99,9% reines Beryllium herzustellen. Wegen des kleinen spezifischen Gewichts des Berylliums und der großen Härte seiner Legierungen mit Aluminium sind seine Verwendungsmöglichkeiten in der Technik sehr zahlreich, und seine Reindarstellung ist daher für die Praxis von großer Bedeutung.

Wenn im Vorstehenden aus einer ungeheuer großen Anzahl neuer Arbeiten scheinbar willkürlich eine relativ kleine Zahl herausgegriffen worden ist, so soll das

nicht bedeuten, daß nur die zitierten Arbeiten zum Fortschritt der physikalischen Chemie beigetragen haben. Bei der Auswahl der Arbeiten habe ich mich vielmehr von dem Gesichtspunkt leiten lassen, die allgemeinen Problemstellungen der einzelnen Zweige der physikalischen Chemie herauszuschälen und den Stand unserer Kenntnisse darüber an einzelnen Arbeiten darzulegen. Eine große Zahl von Spezialuntersuchungen mußte von diesem Gesichtspunkt aus unberücksichtigt bleiben.

[A. 335.]

Die Korrosionsforschungen der Chemisch-Technischen Reichsanstalt

von Dr. J. HAUSEN, Berlin.

(Eingeg. 29. Okt. 1926.)

Die Chemisch-Technische Reichsanstalt, die aus dem früheren Militärversuchsammt hervorgegangen ist, war bereits als solche mit Arbeiten über den Metallschutz beschäftigt. Sie führt diese Untersuchungen seit ihrer Umstellung als dem Reichsministerium des Innern unterstellte Reichsanstalt in ihrer unter Leitung von Reg.-Rat Prof. Dr. E. Maaß stehenden Abteilung für Metallchemie und Metallschutz weiter. Die hier im Gange befindlichen bzw. durchgeführten Arbeiten erstreben einerseits die wissenschaftliche Aufklärung des Korrosionsprozesses und im Zusammenhang damit das Studium des Verhaltens der metallischen Werkstoffe unter den verschiedensten Bedingungen und haben andererseits die technologische Prüfung der einzelnen Schutzmaßnahmen im besonderen Hinblick auf die Güte und Wirtschaftlichkeit des erreichten Schutzes zum Ziel. Über die erstgenannte Gruppe dieser Arbeiten sei im folgenden näher berichtet.

Der Korrosionsvorgang wird nach unseren heutigen Kenntnissen durch Potentialdifferenzen an der Metalloberfläche (mögen sie durch Verunreinigungen des Metalls oder Wasserstoffabscheidung, durch Temperaturunterschiede, verschiedene mechanische Beanspruchung einzelner Teile oder durch vagabundierende Ströme usw. entstanden sein) hervorgerufen und durch die dabei zur Ausbildung gelangenden Deckschichten hinsichtlich seines Tempos maßgebend beeinflusst. Die Deckschichten bestimmen überwiegend den Eindruck über die Korrosionsbeständigkeit eines Metalles. Sie stellen in gewissem Sinne — und besonders, wenn sie unverletzt sind — einen Schutz für das Metall dar. Indessen verhalten sie sich wechselnder chemischer Beschaffenheit des angrenzenden Mediums gegenüber unterschiedlich und sind vor allem gegen mechanische Beanspruchungen sehr empfindlich. Es hat sich nun gezeigt, daß an eben jenen Stellen, an denen eine Verletzung der Deckschichten eingetreten ist — sei es durch rein mechanische Einwirkung, sei es durch die ausflockende Wirkung, welche z. B. Chloride auf die kolloide Schicht ausüben —, die Bedingungen für einen Angriff des Metalles begünstigt sind. Eine Erklärung für diese Tatsache bot die experimentelle Feststellung¹⁾, daß in punktförmigen Korrosionswarzen (pittings), wie sie an wasserdurchflossenen Rohren häufig aufzutreten pflegen, der Flüssigkeitsinhalt in der Nähe des durch abgelagerte Korrosionsprodukte gebildeten Warzendeckels deutlich alkalisch reagiert. Man ist auf Grund dieser Feststellung zu der Annahme genötigt, daß der während des Korrosionsvorganges durch in Lösung gehendes Eisen entladene Wasserstoff, der bekanntlich nicht in sichtbarer Form in Erscheinung

¹⁹⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. 108, 341 [1924]; ¹⁹⁵⁾ Ebenda 110, 43 [1924].

¹⁹⁶⁾ Proceed. National Acad. Sc. Washington 11, 608 [1925]; ¹⁹⁷⁾ Ebenda 12, 326 [1926]; Physical Review [2] 28, 392 [1926].

¹⁹⁸⁾ Physical Review [2] 27, 51 [1926].

¹⁹⁹⁾ Arch. néerland. Sciences exact. et nat. [III A] 9, 143 [1925]; Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. 34, 913, 1150, 1162, 1321 [1925].

²⁰⁰⁾ Ztschr. Physik 38, 647 [1926].

²⁰¹⁾ Ztschr. Metallkunde 18, 159 [1926].

¹⁾ Liebreich, Korrosion u. Metallschutz 1925, S. 67.