

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

64. Jahrgang · Nr. 1 · Seite 1-36 · 7. Januar 1952

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE.«

Zur Entwicklung der Radiochemie Otto Hahn zum 50jährigen Doktor-Jubiläum

Als *Henri Becquerel* angeregt durch die Entdeckung der Röntgenstrahlen im Jahre 1896 feststellte, daß Uransalze „unsichtbare“ Strahlen aussenden, konnte wohl niemand die große Tragweite dieser Entdeckung voraussehen. Und doch hat sie den Anstoß zu einer Entwicklung gegeben, die die Grundvorstellungen der Physik und Chemie teils völlig umgewandelt, teils sehr vertieft hat und außerdem sehr entscheidende neue Erkenntniswege auf anderen wissenschaftlichen Gebieten, wie Astrophysik und Biologie, eröffnet hat.

Es kann natürlich hier nicht versucht werden, einen zusammenhängenden Überblick darüber zu geben, wie sich aus dem Studium der natürlichen und künstlichen Radioaktivität im Laufe von 50 Jahren die moderne Atomphysik und Atomchemie entwickelt haben. Nur einige der wichtigsten Phasen in dieser Entwicklung sollen herausgegriffen werden, um sie in der weiteren Darstellung als Anknüpfungspunkte verwenden zu können.

Die Entdeckung und Erforschung der natürlichen Radioaktivität war von Anfang an durch das starke Ineinanderreihen chemischer und physikalischer Untersuchungen gekennzeichnet, was ganz natürlich scheint, da ja das Studium der von den radioaktiven Substanzen ausgesendeten Strahlen physikalische Untersuchungsmethoden erfordert, während die Feststellung der chemischen Natur dieser Substanzen ein Problem der analytischen Experimentalchemie darstellt, wobei der Erfolg der verwendeten chemischen Trennung zunächst nur durch die Messung der ausgesendeten Strahlen kontrolliert werden kann. Es war das Ehepaar *Curie*, das diese Untersuchungsmethoden zuerst ausarbeitete und mit ihrer Hilfe im Jahr 1898 durch eine mühevolle Analyse der Pechblende die ersten radioaktiven Elemente, Radium und Polonium, entdeckte. Als sehr wichtig für die weitere Entwicklung erwies sich die 1899 veröffentlichte Beobachtung der *Curies*, daß jede Substanz, die sich in der Nähe eines radium-haltigen Salzes

befindet, vorübergehend radioaktiv wird. Sie konnten zeigen, daß diese Radioaktivität nicht etwa von einer Infektion durch Spuren von Radium hervorgerufen war, und bezeichneten die Erscheinung als „induzierte Radioaktivität“. Ähnliche Ergebnisse mit Thoriumsalzen wurden

1900 von *Rutherford* erhalten, der gleichzeitig nachwies, daß Thorium-Präparate dauernd ein radioaktives Gas abgeben, das er „Emanation“ nannte. Er erkannte auch, daß die Emanation wegen ihrer gasförmigen Natur von Luftströmungen mitgeführt wird und das Auftreten der von den *Curies* gefundenen induzierten Radioaktivität verursacht. Schon mit der Feststellung, daß die Emanationen materielle radioaktive Gase sind, hatte *Rutherford* einen sehr entscheidenden Schritt getan. Es war der Auftakt zur Aufstellung der Zerfallstheorie. Die Fülle neuer Beobachtungen, die im Anschluß an die Entdeckung des Radiums gemacht worden war, insbesondere das Auftreten der Emanation und ihrer Folgeprodukte, hatten zunächst etwas verwirrend gewirkt. Es wurden von verschiedenen Seiten Zweifel an



Photo: Tita Binz

der materiellen Natur der Emanationen und der induzierten Radioaktivität geäußert und ziemlich spekulative Vorstellungen zur Erklärung dieser Erscheinungen herangezogen. *Rutherford* war der erste, der erkannte und betonte, daß die Emanationen und deren aktive Niederschläge scharf von den ausgesendeten Strahlen zu trennen seien. In Mme. *Curies* Buch aus dem Jahr 1902 heißt es noch etwas fastend: „Wenn eine radium-haltige Lösung in ein Gefäß eingeschlossen ist, so kann die Emanation sich innerhalb des Gefäßes und auf den Wänden ausbreiten. An dieser Stelle wird sie also in Strahlung verwandelt . . . die Strahlung ist in gewissem Sinn exteriorisiert.“

Sehr glücklich wirkte sich auch der Umstand aus, daß *Rutherford* von Anfang an seine besondere Aufmerksamkeit den α -Strahlen zuwendete. Es mag aber erwähnt werden, daß es der ganzen Entwicklung außerordentlich

zustatten kam, daß man die Natur der Kathodenstrahlen und ihre Ionisationswirkungen, sowie den Einfluß magnetischer und elektrischer Felder auf diese Strahlen schon kannte. Man hatte damit die geeigneten Untersuchungsmethoden für die α -, β - und γ -Strahlen zur Hand.

1902 bestimmte Rutherford die magnetische und elektrische Ablenkung der von Radium ausgesendeten α -Strahlen und schloß aus den Ergebnissen, daß diese Strahlen einen Strom materieller Atome darstellen, die mit großer Geschwindigkeit (etwa $1/10$ Lichtgeschwindigkeit) ausgesendet werden und vermutlich mit Helium-Atomen identisch sind. Diese Folgerung fand eine starke Stütze in der Beobachtung, daß alle Uran- und Thor-Mineralien Helium enthalten.

Daß die Radioaktivität eine Eigenschaft der Atome ist, hatte Mme. Curie schon auf Grund ihrer ersten Versuche mit verschiedenen Uran- und Thorium-Verbindungen betont. Ebenso wurde in den ersten Jahren nach der Entdeckung des Radiums von P. Curie u. A. gezeigt, daß die Abkühlung des Radiums auf sehr tiefe Temperaturen (-200°C) die radioaktiven Erscheinungen nicht beeinflußt.

Der Gedanke, daß die Radioaktivität durch eine Umwandelbarkeit des Atoms verursacht sein könnte, ist von mehreren Forschern, wie Elster und Geitel, J. J. Thomson und Becquerel erwogen worden. Aber das wirklich ordnende Prinzip in der Fülle der verschiedenartigen Vorgänge wurde erst gewonnen, als Rutherford und Soddy 1902 die Zerfallstheorie entwickelten. Alle beobachteten Erscheinungen konnten mit einem Schlag nicht nur qualitativ erklärt, sondern auch quantitativ erfaßt werden, und die Theorie wies auch den Weg zur Auffindung der noch fehlenden Zwischenglieder.

Die entscheidenden Experimente, die Rutherford und Soddy zur Aufstellung der Zerfallstheorie führten, waren von zweierlei Art. Erstens gelang es ihnen im Jahr 1900, die Radium- und Thorium-Emanation bei -150°C zu verflüssigen und damit eindeutig zu beweisen, daß es sich bei den Emanationen um gewöhnliche materielle – allerdings instabile – Gase handele, die aus dem Radium bzw. Thorium X entstehen.

Zweitens trennten sie Thorium X chemisch von Thorium ab und konnten sowohl die spontane Nachbildung des Thorium X aus dem Thorium als auch den Zerfall des abgetrennten Thorium X messend verfolgen. Damit war die Grundlage für die Zerfallstheorie gewonnen und die Umwandelbarkeit der Atome eines bestimmten Elements in Atome eines anderen Elements zu einer feststehenden Tatsache geworden. Ein ganz neues Forschungsgebiet war in ungewöhnlich kurzer Zeit entstanden und fast jeder Monat brachte überraschende Erkenntnisse. Schon 1903 bewiesen Ramsay und Soddy die allmähliche Entstehung von Helium aus Radium. Die Identität der β -Strahlen mit den Elektronen war gesichert, ebenso daß das stabile Endprodukt der drei radioaktiven Reihen Blei ist. In diesem Stadium der Entwicklung begann Hahn seine Untersuchungen auf dem Gebiet der Radioaktivität.

Otto Hahn wurde am 8. März 1879 in Frankfurt a. Main geboren. Nach Ablegung des Abituriums an einer Oberrealschule studierte er zunächst in München Chemie und Mineralogie und ging dann nach Marburg, wo er bei Zincke mit einer Untersuchung auf dem Gebiet der organischen Chemie am 28. November 1901 seinen Doktorgrad erwarb. Obwohl er nach seinen eigenen Erzählungen an dem für die damalige Zeit in einer kleinen deutschen Universitätsstadt typischen fröhlichen Studentenleben eifrig und mit Vergnügen teilnahm, muß er schon in Marburg ein sehr ge-

diegenes chemisches Wissen und Können gezeigt haben. Er wurde unmittelbar nach Abschluß seiner Prüfungen Assistent bei Zincke, der offenbar die besondere Eignung seines jungen Mitarbeiters für wissenschaftliche Tätigkeit früher erkannte, als Hahn selbst sich seiner künftigen Berufung bewußt wurde. Als ihm eine aussichtsreiche Industriestelle unter der Bedingung angeboten wurde, daß er sich gute Sprachkenntnisse im Englischen erwerben würde, und Hahn daraufhin im Jahr 1904 beschloß, nach England zu gehen, riet ihm Zincke, seinen Aufenthalt in England zu weiterem chemischen Arbeiten im Ramsayschen Institut zu verwenden, und gab ihm ein Empfehlungsschreiben an Ramsay mit. Wie richtig Zincke Hahns Begabung eingeschätzt hatte, bewies dieser schon nach wenigen Monaten. Er war als organischer Chemiker ohne jede nähere Kenntnis der Radioaktivität nach England gekommen und Ramsay konnte ihm wohl kaum bei chemisch-radioaktiven Untersuchungen behilflich sein. Trotzdem gelang es ihm, aus einem angeblichen Radium-Präparat ein bis dahin unbekanntes Umwandlungsprodukt der Thorium-Reihe abzutrennen, das als solches durch die Nachbildung der Thorium-Emanation eindeutig identifiziert werden konnte und das er Radiothor nannte. Das Ausgangspräparat, das Ramsay ihm gegeben hatte, war (entsprechend seiner Herstellung aus Thorianit) in Wirklichkeit ein Gemisch aus Radium und dem später gleichfalls von Hahn entdeckten Mesothor, was das Vorhandensein des Radiothors erklärt.

Schon in dieser Arbeit zeigte Hahn diejenigen Eigenschaften, denen er seine so erfolgreiche Forschertätigkeit verdankt: ungewöhnlich scharfe Beobachtungsgabe, großes Können und eine große Liebe für das Experiment und die Fähigkeit – ohne vorgefaßte Meinungen –, experimentelle Befunde intuitiv gedanklich richtig einzuordnen. Als das Arbeitsjahr in London zu Ende ging, riet ihm Ramsay bei der Wissenschaft und zwar bei der Radioaktivität zu bleiben. Das entsprach wohl auch Hahns Wünschen und so ging er, um die geeignete Ausbildung zu erhalten, zu Rutherford nach Montreal. Schüler und Lehrer müssen ungewöhnlich gut zueinander gepaßt haben. Denn Hahns wissenschaftliche Einstellung lag durchaus in der Linie von Rutherford's genialer Art, die tiefgreifendsten Fragen mit einfachen Mitteln und trotzdem möglichst erschöpfend zu beantworten. Und auch menschlich – in ihrer betont positiven Lebensauffassung, in der tiefen Freude an der Arbeit und der Aufgeschlossenheit für Scherz und Humor – waren sie einander ähnlich. So hat der Chemiker Hahn, der seine Hauptleistungen durch chemische Untersuchungen erzielt hat, die für seinen weiteren Lebensweg entscheidende Ausbildung bei Rutherford bekommen. Er hat die Tradition der Rutherford'schen Schule durch sein ganzes Leben bewahrt und an seine zahlreichen Schüler weitergegeben.

Hahns äußere Lebensumstände haben sich bis zum zweiten Weltkrieg sehr geradlinig entwickelt. Nach Beendigung seines erfolgreichen Jahres in Montreal ging er nach Berlin, wo Emil Fischer ihm in der sog. „Holzwerkstatt“ einen Raum für seine radioaktiven Messungen und Prof. A. Stock einen chemischen Arbeitsplatz in seinem Privatlaboratorium zur Verfügung stellten. Im Frühjahr 1907 habilitierte sich Hahn an der Berliner Universität und 1911 wurde er an das neu zu erbauende Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie berufen, wo er eine kleine chemisch-radioaktive Abteilung einrichtete, die zunächst nur drei oder vier Räume umfaßte und wo wir unsere, im Jahr 1907 begonnene Zusammenarbeit fortsetzen. 1917 wurde mir die Einrichtung einer physikalisch-radioaktiven Abteilung im An-

schluß an die *Hahnsche Abteilung* anvertraut, und ab 1931 war das *Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie* – abgesehen von einer Gastabteilung für organische Chemie – ein Institut für chemisch-radioaktive, bzw. physikalisch-radioaktive Untersuchungen.

Im Jahr 1925 erhielt *Hahn* einen Ruf nach Hannover, den er zur Freude seiner (Berliner und Dahlem) Kollegen, Freunde und Schüler ablehnte, und seit 1931 war er Direktor des *Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie*.

Von den vielen Ehrungen, die *Hahn* zuteil geworden sind, sei hier nur die Verleihung des Nobelpreises für Chemie erwähnt, der ihm 1945 für die Spaltung des Urans, zuerkannt wurde.

1946 trat *Hahn* von der Leitung des *Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie* zurück, um Präsident der *Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft*, bzw. der jetzigen *Max-Planck-Gesellschaft* zu werden. Damit übernahm er – sicher nicht leichten Herzens – eine sehr verantwortungsvolle, mit vielen schwierigen Problemen verbundene Stellung, bei der ihm die beste Hilfe in seiner eigenen Persönlichkeit gegeben ist, seinem wissenschaftlichen Weitblick, seiner Zuverlässigkeit und unermüdlichen Arbeitsfähigkeit und nicht zuletzt seiner großen innerlichen Liebenswürdigkeit.

Hahns Forschertätigkeit bewegte sich im wesentlichen in zwei getrennten Richtungen. Die eine Richtung, der von Jugend an bis zum Ende seiner rein wissenschaftlichen Arbeit seine besondere Liebe galt, war die Entdeckung neuer radioaktiver Substanzen. Es können hier natürlich nur die wichtigsten seiner vielen Untersuchungen herausgegriffen werden. Er hat in allen drei natürlichen Zerfallsreihen eine erhebliche Zahl fehlender Zwischenglieder aufgefunden und sie chemisch identifiziert. Hier sind in der Thorium-Reihe Radiothor, Mesothor 1 und Mesothor 2 zu nennen und wenigstens in Kürze diejenigen *Hahnschen* Untersuchungen zu streifen, die so wesentlich zur Aufklärung der genetischen Beziehungen im aktiven Niederschlag des Thoriums beigetragen haben. Er war der erste, der bei Th C das Vorhandensein zweier scharf getrennter α -Strahlgruppen nachwies und, wenn auch erst einige Jahre später die Art der Verzweigung beim Th C ihre richtige Deutung durch *Marsden* und *Barratt* fand, so waren es doch die *Hahnschen* Beobachtungen gewesen, die darauf aufmerksam gemacht hatten, daß hier ein besonderes Problem vorlag. Noch bedeutungsvoller war die Arbeit, in der *Hahn* nachwies, daß eine spurenweise im aktiven Niederschlag des Thoriums von *Stefan Meyer* gefundene längerlebige Substanz eine Verunreinigung durch Th X war und in der er auch sofort die richtige Erklärung für das Auftreten des Th X gab. Das aus dem α -strahlenden Radiothor gebildete Th X erhält bei seiner Entstehung einen Rückstoß, durch den es unter günstigen Umständen die Präparatoberfläche verlassen und zusammen mit dem aktiven Niederschlag gesammelt werden kann. Die Ausnutzung des mit der Aussendung von Strahlen verknüpften Rückstoßes zur Reindarstellung einer radioaktiven Atomart hat besonders auf dem Gebiet der künstlichen Radioaktivität eine allgemeinere Bedeutung gewonnen. Aber schon zur Zeit seiner Entdeckung vor mehr als 40 Jahren haben *Hahn* und *Meitner* den α -Strahlen-Rückstoß als neue Trennungsmethode ausgebildet. Die kurz vorher von ihnen entdeckten Substanzen Ac C' und Ra C' konnten dadurch in sehr einfacher Weise bestätigt und außerdem Th C' neu aufgefunden werden.

In der Uran-Reihe hat *Hahn* unabhängig und fast gleichzeitig mit *Boltwood* die lange gesuchte Muttersubstanz des Radiums, das Ionium, entdeckt. Daß dieses ebenso wie das Radiothor chemisch den Reaktionen des Thoriums

folgt und ein gleiches Verhalten zwischen Radium und Mesothor 1 besteht, war *Hahn* ebenso aufgefallen wie anderen chemisch-radioaktiv arbeitenden Forschern. Aber zu dieser Zeit fehlten noch das *Rutherford-Bohrsche* Atommodell und die Verschiebungsregeln in den radioaktiven Reihen, mit anderen Worten, es fehlte der Begriff der Isotopie. Dieser wurde erst nach 1911 von verschiedenen Seiten, insbes. von *Soddy* entwickelt, von dem auch der Ausdruck Isotopie und der Ausdruck Radiochemie („Radio-Chemistry“) geprägt wurde.

Eine besondere Erwähnung gebührt dem von *Hahn* aufgefundenen Uran Z, ein Verzweigungsprodukt in der Uran-Reihe, und ein Isotop des Protaktiniums, der von *Hahn* und *Meitner* im Jahr 1917 entdeckten Muttersubstanz des Actiniums, des langlebigsten Vertreters des Elements 91. Das U Z stellte insofern ein ganz neues Phänomen dar, als *Hahn* nachwies, daß ihm die gleiche Ordnungszahl 91 und die gleiche Massenzahl 234 wie dem U X₂ zukommt, es aber trotzdem eine andere Halbwertzeit besitzt und β - und γ -Strahlen anderer Energie aussendet als das U X₂. Es stellte das erste Beispiel einer Kernisomerie dar, die wir heute als sehr häufig auftretende Erscheinung kennen.

Schließlich sei noch die so bedeutungsvolle Entdeckung der Spaltung des Uran-Kerns hervorgehoben, die *Hahn* und *Straßmann* Anfang 1939 nachwiesen und in deren Folge die Menschheit nunmehr auch die Atomkern-Energie in die Hand bekommen hat. Man möchte hoffen, daß es lediglich die mögliche künftige Tragweite für die Energiewirtschaft der Welt ist, welche bei den Bemühungen um die technische Verwertung der Atomenergie alle interessierten Kreise in Spannung hält.

Die zweite Arbeitsrichtung *Hahns* gehört in das Gebiet der angewandten Radioaktivität. Da heute radioactive Isotope aller Elemente zur Verfügung stehen, hat diese „Tracermethode“ eine außerordentlich große Bedeutung gewonnen, nicht nur für die verschiedensten chemischen, biologischen und medizinischen Probleme, sondern auch in vielen ganz abseits liegenden technisch-industriellen Fragen.

Hahn hat eine große Zahl von Schülern gerade auf diesem Gebiet ausgebildet und teils allein, teils mit ihnen zusammen eine Reihe von wichtigen Untersuchungsmethoden entwickelt. Zu den frühesten Arbeiten dieser Art gehört die Untersuchung der Emanierfähigkeit verschiedener chemischer Verbindungen, in die Radium, Radiothor oder Thor X eingebaut worden sind. Ursprünglich war der Zweck dieser Versuche, möglichst stark emanierende Präparate herzustellen, um große Ausbeuten der Zerfallsprodukte der Emanation zu erhalten, weil diese für das Studium der α -, β - und γ -Strahlen besonders geeignet sind. Tatsächlich gelang es auch Radium-Präparate mit so großer Oberfläche herzustellen, daß die Emanation zu 98–99% aus dem Präparat herausdiffundierte. *Hahn* erkannte aber sehr bald die Anwendbarkeit des Emaniervermögens auf allgemeine Probleme, wie die Bestimmung der Größe der Oberfläche einer Verbindung, zeitliche Veränderungen (Altern) der Oberfläche und ähnl. mehr. Die Emanierfähigkeit spiegelt die Eigenschaften der Oberfläche wieder. Tritt in der Oberflächenbeschaffenheit etwa durch Altern, Rekristallisation, Erhöhung oder Verringerung der Temperatur eine Veränderung ein, so ändert sich auch das Emaniervermögen. Z. B. konnte das Altern von Eisenhydroxyden, denen etwas Radiothor zugesetzt war, durch die zeitliche Abnahme der Emanierfähigkeit verfolgt werden. Die Rekristallisation von Eisengelen beim Erhitzen, die zu einer Verringerung der Emanationsabgabe

führt, oder der umgekehrte Vorgang, die Auflockerung des Gitters etwa in kristallisiertem Bariumsulfat (in das etwas Thor X eingebaut war) bei höherer Temperatur, die eine erhöhte Emanierfähigkeit bedingt, konnten durch diese einfache Methode nicht nur qualitativ, sondern in vielen Fällen auch quantitativ studiert werden.

Für die technisch so wichtigen amorphen Gläser kann man aus Emaniermessungen die Oberfläche fein pulverisierter Glassorten bestimmen.

Es kann hier nicht auf die Fülle interessanter Resultate eingegangen werden, die Hahn und seine Schüler mit Hilfe verschiedener radioaktiver „Indikatoren“ oder Tracer-Substanzen erhalten haben. Es sei hier nur noch eine Gruppe von Untersuchungen herausgegriffen, weil sie die große Bedeutung dieser Methode in besonders reizvoller Weise darstellt. Durch Verwendung des Blei-Isotops Thorium B und des Radium-Isotops Thor X war in Hahns Institut gezeigt worden, daß die Abscheidung sehr geringer Mengen von Indikatoren zusammen mit der Fällung wägbarer Mengen irgend eines Elementes auf zweierlei Weise zu stande kommen kann. Entweder ist sie – unabhängig von den speziellen Fällungsbedingungen – ein Einbau unter Bildung von Mischkristallen oder mischkristallartigen Systemen. Oder sie wird weitgehend von den Fällungsbedingungen, wie Oberflächengröße, Ladung usw. bestimmt, wobei adsorptive Anlagerung vorliegt. Beide Prozesse konnten unter Zuhilfenahme radiographischer Methoden studiert und voneinander unterschieden werden. Dabei wurde mischkristallartiger Einbau auch in Fällen beobachtet, wo keine Isomorphie vorliegt. Insbesonders wurde der Einbau des Blei-Isotops Thorium B in die Gitter von Natriumchlorid und Kaliumchlorid festgestellt. Aus dieser Beobachtung hat Hahn eine wichtige geochemische Folgerung gezogen. Da im Meerwasser sowohl Uran als Thorium vorhanden sind, müssen sich deren stabile End-

produkte, nämlich Blei 206, 207 und 208 im Meerwasser vorfinden. Aus der oben erwähnten Mischkristallbildung von Blei-Isotopen mit Natriumchlorid ist daher zu erwarten, daß die großen Steinsalzlager im nördlichen Deutschland, die sich bei der Verdampfung des Meerwassers gebildet haben, einen großen Teil der Blei-Isotope, die Zerfallsprodukte von Uran und Thorium sind, enthalten. Daselbe gilt für Sylvian. Diese Folgerung wurde experimentell geprüft und bestätigt. Damit konnte Hahn auch für den lange unverständlichen Befund von Strutt, das Steinsalz und Sylvian Helium enthalten, eine befriedigende Erklärung finden. Doch soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Hahn hat eine sehr ausführliche Darstellung des ganzen Arbeitsgebietes in seinem Buch „Applied Radiochemistry“ gegeben, das aus Vorträgen hervorgegangen ist, die er 1933 an der Cornell University gehalten hat. Dieses Buch mit seiner reizvollen Einleitungsvorlesung: „Vom Wägbaren zum Unwägbaren“ zeigt, wie gut Hahn auf verschiedenen Nachbargebieten beschlagen und dadurch befähigt war, die in der Radiochemie gewonnenen Erfahrungen auf allgemeine Probleme anzuwenden. In diesem Zusammenhang ist auch seine Schrift: „Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde?“ zu nennen.

Es ist kein Zufall, daß Hahn so weitgehend zu der Entwicklung der angewandten Radioaktivität beigetragen hat. Diese Arbeitsrichtung entspricht einem Grundzug seines Wesens, seiner sehr lebensnahen und praktischen Denkweise. Er gehört zu den glücklichen Menschen, bei denen wissenschaftliche Forschertätigkeit und Persönlichkeit stets harmonisch miteinander verknüpft waren. Möge das auch fernerhin in seiner jetzigen, so anders gearteten Arbeit der Fall sein im Sinne von Goethes Worten:

Jeder Weg zum rechten Zwecke
Ist auch recht in jeder Strecke.

Lise Meitner

Ordnungszustände in Flüssigkeitsgemischen

Von Prof. Dr. G. KORTÜM

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen*)

Es wird ein Überblick über die Methoden zur Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten gegeben
und ein Bild von deren Aufbau vermittelt.

Weitaus die Mehrzahl aller chemischen Reaktionen verläuft in flüssiger Phase. Trotzdem sind unsere Kenntnisse über die Struktur von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen, mit der letzten Endes auch die Reaktionsfähigkeit in engem Zusammenhang stehen muß, noch recht dürftig. Zu einer vollständigen (wissenschaftlichen) Beherrschung chemischer Stoffe gehört neben der Kenntnis ihrer Konstitution auch die Kenntnis ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen. Letztere beeinflussen die makroskopischen Eigenschaften und die Ordnungszustände der Flüssigkeiten, wie auch die Struktur und das Verhalten der Einzelmoleköl in einer Flüssigkeit maßgebend. Diese Erkenntnis hat in den letzten Jahrzehnten zu einer intensiven, teils theoretischen, teils experimentellen Forschung über den Flüssigkeitszustand geführt, wobei sowohl alle Möglichkeiten der modernen Experimentalphysik wie molekulare physikalische, thermodynamische und statistische Betrachtungen herangezogen worden sind. Über eine kleine Auswahl von Ergebnissen dieser Arbeit sei hier berichtet, wo-

bei der Begriff Flüssigkeitsgemisch sehr allgemein gefaßt sein, also z. B. auch Lösungen fester Stoffe umfassen soll.

Die Schwierigkeit, über den flüssigen Zustand exakte Angaben zu machen, beruht darauf, daß es sich um einen charakteristischen Zwischenzustand handelt, der einer quantitativen Behandlung viel schwerer zugänglich ist, als der nahezu ideal ungeordnete Gaszustand oder der nahezu ideal geordnete Zustand des Festkörpers. Nach der älteren Auffassung, die durch das van der Waalsche Kontinuitätsprinzip bedingt ist, besteht zwischen einem komprimierten Gas und einer Flüssigkeit kein prinzipieller Unterschied. Begründet ist dieses Prinzip durch die bekannte Tatsache, daß man die Beziehungen zwischen Druck, Temperatur und Volumen durch dieselbe thermische Zustandsgleichung mit gleichen oder sehr ähnlichen Konstanten darstellen kann. In beiden Zuständen besitzt die Moleköl translatorische und rotatorische Bewegungsfreiheit, im Gegensatz zum Festkörper. Aber schon bald zeigte das Experiment, daß auch im Molekölkristall freie Rotation der Einzelmoleküle und Platzvertauschung eintreten kann, so daß diese Unterscheidung an Schärfe verlor. Die

*) Nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptvers. 1951 Köln (s. diese Ztschr. 63, 483 [1951].