

des gesamten Vorstandes und insbesondere der Herren *Bayer*, *Kuss* und *Popp* erfreuen und wurden von der Geschäftsstelle unter der tätigen und umsichtigen Leitung von Herrn Dr. *Wolf* unterstützt.

Aber die Initiative für die Entwicklung, die Entscheidung schwieriger Fragen und vor allem die Unzahl repräsentativer Verpflichtungen konnte Ihnen niemand abnehmen und, wenn die Gesellschaft 1952, als ich Ihr Amt übernahm, mit fast 6000 Mitgliedern festgefügt stand und sich im Inland durchgesetzt hatte und wenn auch das Ausland in zunehmendem Maße die Verbindung mit der Gesellschaft als Repräsentantin der deut-

schen Chemie aufnahm, so ist das in erster Linie Ihr Werk, auf das Sie stolz sein können.

Die *Gesellschaft Deutscher Chemiker* möchte am heutigen Tage allen, die an ihrem Aufbau mitgearbeitet haben, aufrichtigen Dank aussprechen. Die Verleihung der „Carl-Duisberg-Plakette“ an Sie als langjährigen Vorsitzenden sei gleichzeitig ein Dank an alle, die mit Ihnen die *Gesellschaft Deutscher Chemiker* gegründet und aufgebaut haben“.

In steter Verbundenheit

Ihr sehr ergebener

*W. Klemm*, Präsident.

### Gedenkfeier für Wilhelm Ostwald

Aus Anlaß des 100. Geburtstags von *Wilhelm Ostwald* am 2. Sept. 1953 fand im Rahmen der Hauptversammlung der GDCh, veranstaltet von der *Deutschen Bunsen-Gesellschaft*, eine Gedenkfeier statt. Sie wurde eröffnet von dem Vorsitzenden der Bunsen-Gesellschaft Dr. Dr.-Ing. o. h. E. *Kuss*, Duisburg. Danach folgte die Gedenkrede von

P. *GÜNTHER*, Karlsruhe: *Wilhelm Ostwalds Wirken in seiner Zeit*<sup>1)</sup>.

#### Vorträge aus den physiko-chemischen Arbeitsgebieten Ostwalds\*)

G. *KORTÜM*, Tübingen: *Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz und der Begriff der elektrolytischen Dissoziation*.

Wir haben uns daran gewöhnt, daß die Chemie kein unermäßliches Feld zufälliger und unzusammenhängender Entdeckungen mehr ist, sondern daß sie zu einer exakten Wissenschaft geworden ist, die Erfolge nur dem gewährt, der sie sich in systematischer, durch theoretische Kenntnisse und Überlegungen geleiteter Arbeit verdient. Die Erkenntnis, daß diese Entwicklung zwangsläufig sein würde, findet sich bereits in *Wilhelm Ostwalds* Dissertation, in der er schreibt: „*Die moderne Chemie ist reformbedürftig*“, und zu dieser Entwicklung hat er selbst entscheidend beigetragen. Nicht so sehr durch eigene große Entdeckungen und fundamentale Erkenntnisse als vielmehr durch eine vorausschauende Konzeption allgemeiner Zusammenhänge und durch seine ungewöhnliche Fähigkeit, dem als richtig und entwicklungs-fähig Erkannten auch zum Durchbruch und zu allgemeiner Anerkennung zu verhelfen.

Auf keinem der zahlreichen von *Ostwald* bearbeiteten Gebiete der physikalischen Chemie kommt dieser ordnende, aufbauende und die gesamte Weiterentwicklung befriedende Beitrag *Ostwalds* klarer zum Ausdruck als auf dem Gebiet der Elektrolytforschung.

Man hatte schon frühzeitig erkannt, daß wässrige Lösungen gewisser chemischer Verbindungen den elektrischen Strom leiten, während die Lösungen anderer Verbindungen, z. B. Zucker, dies nicht tun. Worauf aber das Stromleitvermögen der Elektrolyte beruht, das zeigte erst *Svante Arrhenius* mit seiner Theorie der „elektrolytischen Dissoziation“. Die Elektrolyte, so sagte er, spalten sich in wässriger Lösung in diskrete elektrisch geladene Teilchen, sog. Ionen; sie sind es, die den Stromtransport besorgen. Daß diese 1887 aufgestellte Theorie sich trotz aller Widerstände rasch durchsetzen und damit ein völlig neues und unabsehbares Forschungsgebiet eröffnen konnte, ist in erster Linie *Wilhelm Ostwald* zu verdanken, der sowohl durch tatkräftige Förderung der *Arrheniuschen* Ideen wie durch eigene intensive Mitarbeit an den aus ihr hervorgehenden Problemen als Mitbegründer der modernen Elektrochemie anzusehen ist. Von der Erkenntnis der Richtigkeit und Tragweite dieser Ideen war es für *Ostwald* nur ein kleiner Schritt, den Gesetzen nachzugehen, nach denen sich die Spaltung der Elektrolyte vollzieht. Er kam zu der Erkenntnis, daß sie wie jeder andere chemische Vorgang zu einem Gleichgewicht führen müsse, welches durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht sei. So entstand das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*, das als die bedeutendste und fruchtbarste Entdeckung *Ostwalds* auf dem Gebiete der Elektrolytforschung anzusehen ist.

Vortr. zeigte, wie sich in späteren Forschungen und durch genaueste Messungen nach vervollkommenen Verfahren die Richtigkeit des *Ostwaldschen* Verdünnungsgesetzes bestätigt hat, und wie dieses Gesetz selbst in erweiterte und revidierte Form gebracht werden konnte. Er schilderte damit Entwicklungen, zu denen *Ostwald* den Anstoß gegeben hat, und die noch heute keineswegs abgeschlossen sind. Lehre und Forschung waren für *Ostwald* aufs engste miteinander verknüpft; er selbst hat einmal gesagt: „*Ich weiß, daß es nichts Sinnloseres und Ermüdenderes gibt als die Be-trachtung von Dingen, an die man keine Fragen zu stellen hat*“.

<sup>1)</sup> Vgl. dieses Heft der Ztschr. S. 497.

<sup>\*)</sup> Ausführlich in der Z. Elektrochem.

G.-M. *SCHWAB*, München: *Die wissenschaftlichen und technischen Nachwirkungen von Ostwalds Katalyse-Arbeiten*.

Nachdem *Berzelius* die verstreuten Beobachtungen über katalytische Wirkungen durch Schaffung des Begriffs der Katalyse zusammengefaßt hatte, war *Ostwalds* Katalyse-Definition, die die Erscheinung in das Gebäude der physikalischen Chemie einordnete, der entscheidende Schritt, der die weitere Entwicklung ermöglichte. Diese Definition sagt aus, daß der Katalysator ein Stoff ist, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert, ohne im Endprodukt zu erscheinen. Wesentlich ist also, daß die Reaktion an sich schon möglich ist und eine Geschwindigkeit besitzt, sowie daß der Katalysator, wenigstens im Prinzip, nicht verbraucht wird. Schon in *Ostwalds* eigenem Laboratorium hat diese Definition zu fruchtbare For-schung angeregt: Keimkatalyse bei Kristallisierungsvorgängen, homogene Lösungskatalyse, insbes. durch Säuren, heterogene Katalyse und enzymatische Vorgänge fanden *Ostwalds* Aufmerksamkeit und wurden studiert. Auf allen diesen Gebieten hat aber *Ostwalds* Arbeit auch für die späteren Zeiten fruchtbringend gewirkt: Die Definition selbst fand starken Widerspruch sowohl hinsichtlich der Erhaltung des Katalysators, die von *Bredig* zu einem nicht-stoichiometrischen Verhältnis von Verschleiß und Leistung gemäßigt wurde, wie auch hinsichtlich der Eigengeschwindigkeit der Spontanreaktion, die von *Mittasch* und *Willstätter* durch die Begriffe der Hervorrufung und Lenkung ersetzt wurde. Beide Punkte haben sich als experimentell anregend erwiesen. In der Keimkatalyse führte die spätere Entwicklung über *Ostwald* hinaus zu den Gesetzen der Übersättigung und des Kristallwachstums, in der homogenen Katalyse wurde die Lösungskatalyse an die Gesetze der starken Elektrolyte quantitativ angeschlossen, und es ist das ganze Gebiet der homogenen Gaskatalyse, der Kettenreaktionen und der Polymerisationskatalyse hinzugekommen. In der heterogenen Katalyse, wo *Ostwald* nur erste Ansätze schaffen konnte, hat erst das Eindringen der modernen Quantentheorie in die Reaktionskinetik und ihre Anwendung auf den Begriff der Aktivierungsenergie zu klaren Vorstellungen geführt. Von diesen hat schließlich auch die Enzymkatalyse profitiert, die heute eine ganze Anzahl von wichtigsten Lebensvorgängen als katalytische Erscheinungen auffaßt.

Auch mit der technischen Katalyse hat sich *Ostwald* befaßt. Sein Vorsatz, die Ammoniak-Synthese in die Praxis einzuführen, scheiterte daran, daß seine eigenen Versuche fehlerhaft waren und er daher mit Rücksicht auf seine Gesundheit das Gebiet fallen ließ. Hingegen ist er als der Begründer der technischen Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure zu bezeichnen, und die Erfolge, die die Großindustrie während des ersten Weltkrieges auf diesem Gebiet erzielte, sind auf seine ersten Vorstöße zurückzuführen. So ist *Ostwald* zwar nicht der leibliche, aber doch der geistige Vater der technischen Stickstoff-Katalyse geworden; auf jeden Fall aber ist er der geistige Vater der gesamten heutigen Grundlagenforschung und Zweckforschung auf dem Gebiet der Katalyse.

U. F. *FRANCK*, Göttingen: *Wilhelm Ostwalds Anregungen für die Physikalische Chemie elektrobiologischer Vorgänge*.

Die Anwendung physikalisch-chemischer Erkenntnisse und Methoden auf Probleme der Biologie ist noch relativ jung. Die Erschließung dieses wichtigen Anwendungsgebietes der Physikalischen Chemie ist zu einem wesentlichen Teil *Wilhelm Ostwald* zu verdanken, der hierfür durch zahlreiche grundlegende Arbeiten und Anregungen die Voraussetzungen gab, ohne die die gegenwärtigen Erfolge der Biophysik und Physiologie nicht denkbar sind. So war *Wilhelm Ostwald* einer der ersten, der auf die Bedeutung der Katalyse für den Ablauf und die Lenkung biologischer Reaktionen hinwies. Die damit nahe verwandten Auslösevorgänge erkannte er dabei als das reaktionskinetische Prinzip der biologischen Erregung und deren Fortleitung am Nerven. Ebenfalls von *Wilhelm Ostwald* stammt die für die Elektrobiologie entscheidende Erkenntnis, daß an Membranen durch selektive

Ionenpermeabilität elektrische Potentiale entstehen können. Durch Verknüpfung dieser Idee mit der der Auslösevorgänge entwickelte er bereits vor über 50 Jahren eine physikalisch-chemische Vorstellung der Nervenleitung, die sich in der Folgezeit immer mehr als zutreffend herausgestellt hat. *Wilhelm Ostwald* machte dabei auf die formale Analogie aufmerksam, die zwischen der Ausbreitung des Aktivzustandes auf einem passiven Eisendraht in konz. Salpetersäure und der Fortpflanzung des Erregungszustandes am Nerven besteht. Auf seine Anregung hin führte einer seiner Schüler, *H. L. Heathcote*, Messungen an solchen Eisendraht-Nervenmodellen durch, die die funktionelle Übereinstimmung zwischen Modell und Nerv im wesentlichen bestätigte.

Erst zwanzig Jahre später ist das *Ostwaldsche* Modell wieder aufgegriffen worden, als der amerikanische Physiologe *R. Lillie* es vom physiologischen Standpunkt studierte und dabei feststellte, daß das Modell überraschend vollständig das elektrophysiologische Verhalten der Nerven nachzuahmen vermochte. Die eigentliche Ursache, worauf diese merkwürdige Ähnlichkeit beruht, ist jedoch erst weitere zwanzig Jahre später im Prinzip aufgeklärt worden, als *K. F. Bonhoeffer* zeigen konnte, daß die verschiedenartigen Erregungsphänomene, die anfänglich als voneinander unabhängige Eigenschaften der Nervenzellen aufgefaßt worden waren, alle Folgeerscheinungen der reaktionskinetischen Labilität der Protoplasmamembran sind. Nichtlebende labile Reaktionssysteme zeigen infolgedessen in der Regel ein sehr ähnliches Verhalten, so daß diese im Prinzip alle als Nervenmodelle dienen könnten.

Die wichtigsten gemeinsamen Eigenschaften sind:

- 1.) die Gültigkeit des Alles- oder Nichtgesetzes der Erregungsauslösung,
- 2.) die Erregungsfortpflanzung,
- 3.) die Erscheinung der Refraktarität (= Erregbarkeitsvermindehung unmittelbar nach vorangegangener Erregung),
- 4.) die Rhythmisitität (= Fähigkeit labiler Systeme u. U. auf einen Dauerreiz mit rhythmisch wiederkehrender Erregung zu antworten).

Unter allen bekannten labilen Systemen ist das von *Wilhelm Ostwald* vorgeschlagene deshalb so leistungsfähig, weil an diesem

die Analogie zum Nerven außer in der Labilität auch in struktureller und elektrochemischer Hinsicht erfüllt ist.

Allem Anschein nach bedient sich die Natur auch bei den komplizierteren nervösen Vorgängen der elementaren Erregungsreaktion der labilen Plasmamembran. Das *Ostwaldsche* Modell erlaubt deshalb, solche Strukturen nachzubauen, indem überall dort, wo in dem betreffenden Gewebe erregbare Membranen zu vermuten sind, im Modell passive Eisenelektroden in Kontakt mit Salpetersäure eingesetzt werden. In dieser Weise läßt sich an entsprechend konstruierten Modellen zeigen<sup>2)</sup>, daß der für die markhaltigen Nerven vermutete sprungartige Leitungsmechanismus im Prinzip realisierbar ist und daß dieser gegenüber der kontinuierlichen Leitung wesentlich höhere Geschwindigkeit und Sicherheit der Erregungsübertragung bei gleichzeitiger Energieersparnis ermöglicht.

Auch Nervennetzwerke lassen sich in Form von Strukturmodellen nachbilden. Z. B. kann man daran demonstrieren, wie in den Organen der elektrischen Fische durch Impulsverzweigung synchronisierte Erregungspotentiale sich zu hohen Spannungen kurzzeitig summieren können.

Für das Verständnis der rhythmischen Erscheinungen der Nervenzellen lassen sich ebenfalls elektrochemische Elektroden von der Art des *Ostwaldschen* Modells heranziehen und an diesen zeigen, wie sich solche elektrochemischen Oszillatoren gegenseitig beeinflussen können, so daß charakteristische Synchronisationsrhythmen entstehen, die man in übereinstimmender Weise auch an koordinierten rhythmischen Bewegungen an Tieren beobachtet. Möglicherweise können derartige Modelle auch zur Deutung der komplizierten Oszillationsvorgänge herangezogen werden, die sich im Gehirn abspielen und von außen als sog. Elektroenzephalogramm gemessen werden können. Hier erhält man an entspr. Modellen, die aus vielen oszillierenden Elektroden bestehen, Registrierkurven, die den normalen Elektroenzephalogrammen analog sind. Unter gewissen Umständen gehen solche Elektrodenaggregate unvermittelt in Synchronisation über, so daß Kurven entstehen, die den Elektroenzephalogrammen entsprechen, die bei Epilepsie beobachtet werden und die ebenfalls anfallartig auftreten.

<sup>2)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 63, 284 [1951].

## Plenar-Vorträge

am 17. September

*E. J. W. VERWEY*, Eindhoven: *Oxydsysteme mit interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften*<sup>3)</sup>.

Die Oxydsysteme, worüber berichtet wird, enthalten alle Elemente aus der ersten Übergangsreihe des periodischen Systems, besonders Eisen. Sie lassen sich kristallchemisch beschreiben als dichte Kugelpackungen der Sauerstoffionen mit den Metallionen in irgendeiner Weise über die Zwischengitterstellen verteilt, wobei der Begriff „Verbindung“ öfters seinen Sinn verliert. Elektronenleitung und Magnetismus in diesen Systemen finden ihre Ursache in Wechselwirkungen zwischen den Metallionen. Diese Eigenschaften zeigen also einen direkten Zusammenhang mit der Verteilungsweise dieser Ionen.

Sinterkörper aus NiO bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen nahezu keine Abweichungen von der Stöchiometrie und haben eine entsprechend geringe elektrische Leitfähigkeit. Durch gleichzeitigen Einbau von Metallen niedrigerer bzw. höherer Wertigkeit (Li bei NiO, Ti bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bekommt man schwarze, gut leitende Sinterkörper der Zusammensetzung (Li<sub>δ</sub><sup>I</sup> Ni<sub>1-2δ</sub><sup>II</sup> Ni<sub>δ</sub><sup>III</sup>)O und (Fe<sub>δ</sub><sup>II</sup> Fe<sub>2-2δ</sub><sup>III</sup> Ti<sub>δ</sub><sup>IV</sup>)O<sub>3</sub>, wobei z. B. bei Ni-Oxyd δ von 0 bis 0,4 variieren kann, und die Leitfähigkeit zunimmt von 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> bei δ = 0 bis 1 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> bei δ = 0,1.

Ausführlich werden die sog. Spinelle Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Li<sub>1/2</sub>Fe<sub>2 1/2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub> usw. besprochen. Bei Spinellen AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stehen den Kationen Tetraeder- und Oktaederstellen (A bzw. B) zur Verfügung. Nach *Barth* und *Posnjak* gibt es z. B. für MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die Möglichkeiten Mg[Fe<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> (I) und Fe[Mg,Fe]O<sub>4</sub> (II); auch die dazwischen liegende Verteilung xI + (1-x)II ist möglich. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnettit) ist als Fe<sup>3+</sup>[Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub> aufzufassen. Infolge des Elektronenaustausches zwischen Ionen in Oktaederstellen weist es eine hohe Leitfähigkeit (10<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) auf. Dagegen haben Spinelle wie Fe<sup>3+</sup>[Fe<sup>2+</sup>, Al]O<sub>4</sub> eine niedrige Leitfähigkeit.

Nach *Néel* ist der Magnetismus in diesen Systemen die Folge eines unkomponierten Antiferromagnetismus, wobei die magnetische Wechselwirkung, über die dazwischen liegenden Sauerstoffionen, benachbarte Elektronenspins antiparallel richtet. Deshalb sind die meisten einfachen Oxyde der Übergangsreihe unmagnetisch. Bei Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resultiert ein Moment von 4 Bohrmagnetonen, bei MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> von 5 Bohrmagnetonen pro Formeleinheit. In-

teressant sind die „Mischkristalle“ zwischen Zinkferrit und einem „umgekehrten“ Ferrit wie MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Der Mischkristall 1:1 hat fast die Anzahl Bohrmagnetonen, die sich aus der Orientierung der Spins an A- und B-Stellen vorausberechnen läßt (7,5). Die magnetischen Sättigungswerte als Funktion des Zn-Gehalts zeigen zuerst eine Zunahme und schließlich eine Abnahme des magnetischen Momentes.

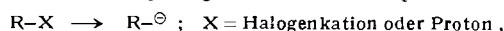
*Gorter* hat den Sättigungswert einiger Li-Cr-Fe-Spinelle als Funktion der Temperatur studiert und gefunden, daß dieser bei bestimmten Zusammensetzungen durch Null geht. Bei der Umkehrtemperatur kompensieren sich die partiellen Momente der beiden Teilstufen, die eine etwas verschiedene Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Oxydkörper, welche nicht in einer kubischen Kristallklasse kristallisieren, wie z. B. die hexagonalen Kristalle Me<sup>II</sup>Fe<sub>18</sub>O<sub>40</sub> (Me<sup>II</sup> = Ba, Sr oder Pb) und M<sup>II</sup>Fe<sub>18</sub>O<sub>27</sub> (Me<sup>II</sup>Fe<sub>2</sub><sup>II</sup>Fe<sub>16</sub><sup>III</sup>O<sub>27</sub>) zeigen ebenfalls einen unkomponierten Anti-ferromagnetismus; sie weisen außerdem eine magnetische Remanenz und eine hohe Koerzitivkraft auf.

Das Studium der genannten Oxydsysteme hat zur Entwicklung verschiedener keramischen Werkstoffe geführt, die jetzt große technische Bedeutung haben (oxydatische Halbleiter, hochpermeable magnetische Werkstoffe: „Ferroxcube“, und keramische Magnete: „Ferroxdure“).

*G. WITTIG*, Tübingen: *Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Anionochemie*<sup>4)</sup>.

Bei der Abspaltung des kationischen Liganden X am Kohlenstoff verbleibt der negativ geladene Molekellumpf:



der als Ion frei oder latent zu besonderen Umsetzungen befähigt ist. Die sich in den letzten Jahren als neues Gebiet der organischen Chemie abzeichnende Anionochemie umreißt die Entstehung und das Reaktionsvermögen dieser hochaktiven Gebilde, deren Studium eine Lücke schließt, da sich bislang die Forschung auf das Verhalten kationischer und radikalischer Zustände konzentrierte.

An charakteristischen Beispielen (Benzol-Derivaten, Äthern und quartären Ammoniumsalzen) werden die Methoden der Anionisierung dargelegt, die meist auf dem Wege der Abspaltung eines Protons aus der organischen Verbindung erzwungen wird.

<sup>3)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.