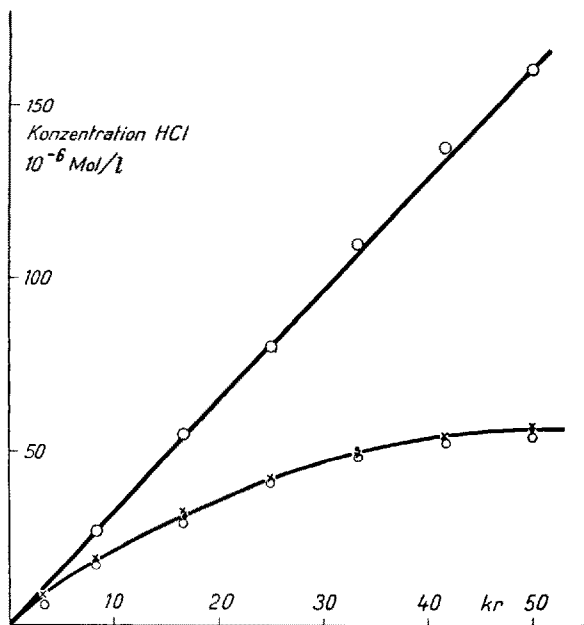


$b = 2,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{Ion}$. Als Ionenausbeute der alkoholfreien Lösungen ergibt sich aus den hier vorliegenden und früheren Versuchen¹ $a = 1,15$ Moleküle Salzsäure pro Ion, d.h. innerhalb 7% derselbe Wert wie bei den alkoholhaltigen Lösungen.



Hydrolyse von Tetrachlorkohlenstoff in wässriger Lösung durch Röntgenstrahlen unter Zugabe von Alkohol verschiedener Konzentration. Obere Kurve: alkoholfreie Lösung. Untere Kurve: Kreuze: 5%, Kreise: 10%, Punkte: 50% Alkohol. Abszisse: Strahlendosis in kr (1000 r).

Es darf somit als sicher angenommen werden, daß die Salzsäurebildung aus alkoholhaltigen, wässrigen Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff durch Röntgenstrahlen nach der erwähnten Theorie vor sich geht, und damit die Ursache des einfachen exponentiellen Verlaufes der Strahlenwirkung zum mindesten im vorliegenden Fall kein «Treffervorgang» sein kann. Über den physikalisch-chemischen Inhalt der «Verzögerungswahrscheinlichkeit» b sollen noch keine genaueren Angaben gemacht werden. Eine Bindung der durch die Röntgenstrahlen entstandenen Salzsäure an Alkohol unter Bildung von Äthylchlorid ist bei den vorliegenden, sehr geringen Konzentrationen unwahrscheinlich. Sehr ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei der Zersetzung von Bromoform durch Röntgenstrahlen vorzuliegen. Die Versuche werden fortgesetzt.

W. MINDER, H. KNUCHEL und P. GURTNER

Röntgeninstitut der Universität Bern, den 15. Januar 1948.

Summary

Hydrolysis of carbon tetrachloride in aqueous solutions by X-rays is changed quantitatively and qualitatively when alcohol is added to the solutions. This change is conform with a new theory of the actions of radiations published recently by one of the authors.

¹ W. MINDER, Schweiz. med. Wschr. 77, 194 (1947).

Aspects of the Theory of Hydrogen Overpotential

I. «B» Value of the Prototropic Transfer Theory

In the theory of hydrogen overpotential by EYRING, GLASSSTONE, and LAIDLER¹ according to which the slow reaction at the cathode is the transfer of a proton from a water molecule in the solution to one attached to the electrode surface, the term

$$B = \varepsilon \cdot C \cdot \frac{k}{h} \cdot \frac{T}{e} \cdot \frac{\Delta S}{R} \cdot \frac{-\Delta H}{RT}$$

(where C is the concentration of the species discharged and ΔS is the entropy change in the reaction) should be approximately constant for various cathodes in acid and alkaline solution. Upon the constancy of B rests most of the evidence in favour of the theory. Some new (preliminary) values² of ΔH (the energy of activation of the reaction at the reversible potential) for Pb and Cu cathodes, and also for this quantity on Pt for oxygen overpotential in alkaline solution³ are now available, and have been used with other published data⁴ for extended calculations of B from ΔH and the exchange current. These results are collected in the table. It is of special interest to note that only in one of them is the B value alkaline solution the same as that in acid solution.

Further, only eight of the thirteen systems examined here have B values of the approximately constant value 10^2 , and of these, six are from measurements at the same concentration in acid solution. (It seems valid to include the system Hg in alkaline solutions in this estimate. It has been shown⁵ that amalgam formation is unimportant at the low current densities relevant to the calculations of B .) These facts seem to withdraw support from the claim of the theory to give a *general* mechanism of hydrogen and oxygen overpotential in acid and alkaline solutions.

Values of ΔH for the systems mentioned in this table, have been obtained from values of ΔG calculated on the assumption of the applicability of EYRING, GLASSSTONE, and LAIDLER's theory and the value of the entropy change for the reaction $2 \text{HOH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ (-34.4 entropy units).

System	B
(1) Hydrogen overpotential	
Hg / 0.2 n H_2SO_4	$1 \cdot 10^2$
Ga / 0.2 n H_2SO_4	$3 \cdot 10^2$
Woods metal / 0.2 n H_2SO_4	$1 \cdot 10^2$
Cu / n HCl	$4 \cdot 10^2$
Pt / (bright) 0.2 n H_2SO_4	$2 \cdot 10^2$
Pd / 0.2 n H_2SO_4	$1 \cdot 10^2$
Pd / 0.2 n NaOH	$2 \cdot 10^2$
Hg / 0.2 n NaOH	$2 \cdot 10^{-2}$
Pt / (bright) 0.2 n NaOH	$4 \cdot 10^{-2}$
Hg / 0.2 n H_2SO_4	$2 \cdot 10^3$
Pb / n HCl	$3 \cdot 10$
(2) Oxygen overpotential	
Pt / 0.2 n H_2SO_4	$5 \cdot 10^2$
Pt / 0.1 n NaOH	$1 \cdot 10^6$

¹ H. EYRING, S. GLASSSTONE, and K. J. LAIDLER, J. Chem. Physics 1, 1053 (1939).

² S. KAMINSKY, unpublished.

³ H. P. SROUT, Faraday Society Discussion on Electrode Processes (Manchester, 1947).

⁴ J. A. V. BUTLER, Electrocapillarity (London, 1940), p. 128.

⁵ H. F. KENYON, Diss. (Cambridge, 1937).

For hydrogen overpotential, the differences between the values thus obtained and that from experiment appear to fall into two groups corresponding approximately to B values of 10^{-2} and 10^2 , and they have values of about -4 and 1 kilo cal.s respectively.

II. Thermionic Work Function of Overpotential

The dependence of observed values of hydrogen overpotential for many metals upon the experimental values of the thermionic work functions for clean metals¹ is shown in the Figure. The behaviour of the metals in this respect seems to be divisible into two definite, and one less definite, groups. It is notable that mercury does not fit into any of these groups. Statistical analysis of the results show that there are three distinct lines and that the top two lines have significantly different slopes.

Metals with large values of the thermionic work function have a comparatively large electron affinity. This

bzw. Konstanz allgemein vorhanden sein. Die Theorie von EYRING, GLASSTONE und LAIDLER kann also in ihrer jetzigen Gestalt sicher nicht allgemeingültig sein.

2. Für eine Reihe von Metallen werden die unter vergleichbaren Versuchsbedingungen beobachteten Werte der Überspannung von Wasserstoff gegen die entsprechenden Elektronenaustrittsarbeiten aufgetragen. Hierbei ergibt sich eine Trennung der Metalle in zwei Hauptgruppen. Innerhalb jeder dieser Gruppen nimmt die Größe der Überspannung mit steigenden Werten der Austrittsarbeiten ab.

La formule chromosomique de *Blaps mortisaga* L. (Col. Tenebr.)

Le genre *Blaps* n'est connu cytologiquement que par un seul de ses représentants, *B. lusitanica* HERBST, étudié par NONIDÉZ en 1914, 1915 et 1920.

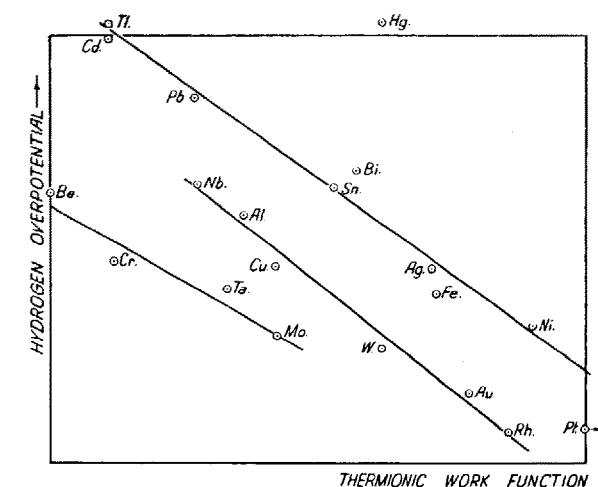
Cette espèce est remarquable par le nombre élevé d'hétérochromosomes qu'elle possède. Les 35 chromosomes que comptent les cellules diploïdes forment à la première division de maturation 15 tétrades autosomiques et un complexe sexuel pentavalent. Ce dernier se répartit très inégalement à l'anaphase auxocytaire: quatre éléments se dirigent vers le même pôle, les secondes cinèses réductionnelles montrant respectivement 16 et 19 chromosomes.

Qu'en est-il des autres espèces de ce genre? Présentent-elles des variations numériques importantes et le mécanisme sexuel a-t-il évolué de la même manière dans tout le groupe? Une étude cytologique comparée de différents *Blaps* pouvait donc offrir quelque intérêt, ce que justifient déjà les premiers résultats obtenus par l'examen de *B. mortisaga* L.

Chez ce Ténébrionidé, les mitoses spermatogoniales sont constituées par 36 chromosomes de petite taille (leur longueur est comprise entre $0,6$ et 2μ) et fortement nucléinisés (fig. 1); la position du centromère est difficile à préciser, si ce n'est dans les plus grands éléments qui sont certainement métacentriques. Il est impossible de déceler à ce stade la présence de chromosomes sexuels.

Les premières divisions réductionnelles comprennent 16 bivalents autosomiques globuleux et le complexe hétérochromosomique tétravalent (fig. 2). La morphologie de celui-ci est difficile à comprendre dans les métaphases en vue polaire et ne peut être analysée clairement qu'en vue latérale: deux éléments sont situés dans l'axe du fuseau; un troisième leur est perpendiculaire; ces trois chromosomes sont maintenus ensemble par un triple chiasma; le quatrième est couché dans le plan équatorial et présente un chiasma avec l'extrémité distale du troisième (fig. 3). Les chromosomes sexuels subissent, comme les autosomes, leur réduction à la première anaphase: 3 passent à l'un des pôles en conservant leurs connexions alors que le dernier gagne le sommet opposé du fuseau (fig. 5). Il arrive exceptionnellement que la ségrégation du complexe sexuel soit précoce; dans ce cas, on observe encore un groupe de 3 chromosomes unis par leurs chiasmata et un univalent métacentrique (fig. 4).

Les deuxième divisions de maturation montrent des cinèses à 17 et à 19 chromosomes, et s'effectuent normalement. Les hétérochromosomes ne peuvent être distingués et la comparaison entre les deux types de métaphases apprend uniquement qu'ils doivent être de taille moyenne (fig. 6 et 7).



seems to imply a relatively strong attraction of the electron of the adsorbed hydrogen atom to the metal surface so that a correlation might be expected between high work function and strong adsorption of atomic hydrogen. Hence, the relation shown in the Figure (i.e. the decrease in overpotential with increasing work function) is consonant with only those theories of hydrogen overpotential in which adsorption of hydrogen atoms is the predominating factor determining the rate of the slow reaction at the cathode-solution interface. This inference, and connected matters, will be discussed in detail in a forthcoming paper. J. O'M. BOCKRIS and A. M. AZZAM

The Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, Imperial College, London, January 27, 1948.

Zusammenfassung

1. Unter Benützung einer Theorie von EYRING, GLASSTONE und LAIDLER werden Messungen der Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff an verschiedenen Metallen ausgewertet. Hierbei werden insbesondere die Werte einer für die Theorie wesentlichen Konstante « B » berechnet. Es ergibt sich, daß diese Größe « B » nur in 8 von 13 untersuchten Fällen ein und denselben, vom Material und von der Konzentration unabhängigen Wert besitzt. Nach der Auffassung der genannten Autoren sollte die Material- und Konzentrationsunabhängigkeit,

¹ J. O'M. BOCKRIS, Nature 159, 539 (1947).