

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

96. Jahrg. Nr. 8

S. XXVII – LII

## WALTER NODDACK

1893–1960

*(Zu seinem 70. Geburtstag am 17. August 1963)*

Am 7. Dezember 1960 ist WALTER NODDACK verstorben. In aller Stille ist er geworden, still von uns gegangen. Gelebt und gewirkt hat er als einer der „Stillen im Lande“; aber er hat tiefe Spuren hinterlassen. Erfüllt von der Bescheidenheit eines großen Forschers, der seine Berufung als Gnade aufgefaßt hat, ist er zeitlebens ein Jüngling geblieben, der seinen Idealen nachlebte. Er war ein freier und geistig unabhängiger Mensch ohne Autoritätshörigkeit, von einer seltenen Güte und ausgestattet mit dem treffenden und über alle Schwierigkeiten des Lebens hinweghelfenden Humor des Berliners. Sein Lebensbezirk war abgesteckt zwischen scharfem Verstand, beschwingter Phantasie und tiefem Gemüt. Dem Getriebe dieser Welt stand er hellwach gegenüber. Kritik der anderen und höchste Selbstkritik hielten sich bei ihm die Waage. —

WALTER NODDACK ist dem idealisierten, deutschen Gelehrtentyp aus vergangenen Zeiten sehr nahe gekommen, den Gestalten, die der Welt so unendlich viel gegeben und selbst dafür nur wenig empfangen haben. — Wie wohltuend wirkte seine Bescheidenheit und wie glücklich war er, wenn er der Schöpfung wieder ein Geheimnis abgelauscht hatte. Erstaunlich vieles hat er erdacht, mit seiner kongenialen Gattin weiter gesponnen und abgeklärt. Aus der Fülle der Probleme hat er jedoch immer nur das Originellste experimentell in Angriff genommen. Vieles von dem, was er in seinen Veröffentlichungen und Diskussionen angedeutet hat, ist ein Quell reicher Anregungen.

Ein Forscher wird so lange unter uns lebendig bleiben, wie die Nachwelt auf den Fundamenten, die er gelegt hat, weiterbaut.

Leverkusen, im März 1963

*Otto Bayer*



*Walter Noddens*

## WALTER NODDACKS LEBENSWEG

Als Freunde und Fachkollegen die Nachricht erreichte, daß WALTER NODDACK — am 7. Dezember 1960 — an einem Schlaganfall plötzlich verstorben sei, hatten wohl alle, die ihm nahestanden oder ihn kannten, das Bewußtsein, daß mit ihm eine hervorragende Forscherpersönlichkeit dahingegangen war.

Seinem Leben, seinem Denken, seinem Fühlen entsprechend, mag wohl auch der zu so plötzlichem Tode führende Lebensablauf als ihm ureigen gewertet werden: Arbeit bis zur letzten Minute bei Sorge um jenen Menschen, der ihm Inbegriff menschlicher Kontaktnotwendigkeit gewesen ist. War die fachliche Arbeit Lebensinhalt, Erfüllung seines nach wissenschaftlicher Erkenntnis ausgerichteten Geistes, so war die Fürsorge für seine Gattin und Mitarbeiterin das große Anliegen seines Herzens.

WALTER NODDACK war das, was er war, ganz; er hat sich nicht leicht aufgeschlossen und sich schwer angeschlossen, war aber jenen zugetan, die sich ihm anvertrauten, und so stellte sich gerade zu Studenten, Mitarbeitern und Angestellten oft ein gütig anteilnehmendes Verhältnis ein. Er selbst — kein Mann von Kompromissen — hat manchmal steinige Wege gehen müssen und seine Last getragen, ohne diese abwälzen zu wollen, ja ohne sich etwas anmerken zu lassen.

Seine Jugend war nicht leicht, — er ist am 17. August 1893 in Berlin geboren, hat nach glücklicher Kindheit schon früh Härten des Lebens verspürt, und diese Entwicklung zeitigte zweifellos darin ihre Früchte, daß er zeitlebens sich keiner Konvention verhaftet fühlte, keinen Dünkel kannte, anspruchslos blieb und wirtschaftliche Nöte, wo er konnte, zu lindern bestrebt war. Besitz galt ihm nur soweit, als er ihm ermöglichte, seine wissenschaftliche Arbeit zu fördern.

Schon als Schüler zeigte er einen ausgeprägten Hang zur Naturbeobachtung und zum Experimentieren an allem, was ihm die Natur darbot. Nicht die kindliche Freude etwa am tierischen Verhalten oder an den Formen der Mineralien war es, sondern das physiologische Geschehen oder die Beschaffenheit und Entstehung der Materie erregten sein Interesse. Schließlich bedurfte es nur noch der Förderung seitens eines seine besondere Begabung erkennenden Lehrers, daß der kaum Sechzehnjährige an wissenschaftlichen Arbeiten teilhatte und sich nach seinem Abitur ein Studium der Chemie, Physik und Mathematik an der Berliner Universität zwangsläufig ergab.

Nur kurze Zeit — 1912 bis 1914 — konnte er sich dem Studium widmen, dann kam der erste Weltkrieg, den er als Kriegsfreiwilliger, mit dem EK I ausgezeichnet, mitmachte. Nach dem Zusammenbruch — wieder war durch die Nachkriegswirren und die Inflation die Existenz durch Lebenskampf gezeichnet — setzte er an der Berliner Universität sein Studium fort und promovierte 1920 mit einer bei WALTER NERNST durchgeführten Arbeit über das EINSTEINSche photochemische Äquivalentgesetz zum Dr. phil. Für diese Arbeit erhielt er die Goldmedaille der Fakultät. Nach zweijähriger Assistententätigkeit am Institut für Physikalische Chemie übertrug ihm NERNST, inzwischen Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geworden, die Leitung des Chemischen Laboratoriums dieser Anstalt unter Ernennung zum Regierungsrat. 1927 übernahm NODDACK dort auch das neu gegründete Photochemische Laboratorium, bis er 1935 — inzwischen Oberregierungsrat geworden — dem Ruf auf den nach dem Weggang von G. v. HEVESY verwaisten Lehrstuhl für Physikalische Chemie

der Universität Freiburg folgte. In die Zeit seines Wirkens an der Reichsanstalt fallen die gemeinsam mit Dr.-Ing. IDA TACKE durchgeführten Arbeiten über die Schließung der Lücken im Periodischen System der Elemente, die 1925 durch die Entdeckung des Rheniums, dessen Isolierung und erste Erforschung der Eigenschaften ihre Krönung fanden. Am 20. 5. 1926 verheiratete er sich mit IDA TACKE, die in den folgenden Jahrzehnten seine bewährte Mitarbeiterin blieb.

Die Freiburger Zeit ruhiger Lehr- und Forschungstätigkeit währte nicht allzulange, denn der 2. Weltkrieg stellte NODDACK wieder vor neue Aufgaben. 1941 folgte er einem Ruf auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Straßburg unter gleichzeitiger Übernahme des Auftrags zum Aufbau eines Vierjahresplan-Instituts für Photochemie, welche beiden Institute er in der Folge in Personalunion leitete. Im Zuge des fernerer Kriegsgeschehens verlagerte er seine Forschungsstätten in den oberfränkischen Raum. Diese Verlagerung leitete über zum letzten Abschnitt seines durch die äußeren Geschehnisse bewegten Forscherdaseins.

Als es nach Kriegsende galt, den Ansturm von Heimkehrern und Flüchtlingen aufzufangen, als Universitäten zerstört waren und der Mangel an Laborplätzen ein Chemiestudium für Viele nahezu unmöglich machte, stellte er sich der Phil.-Theol. Hochschule in Bamberg zur Verfügung. Mit Auftrag des Bayerischen Unterrichtsministeriums wurde der Betrieb universitätsmäßig ausgeweitet, und so fand von 1946—1956 eine beachtliche Zahl von Chemiestudenten hier Aufnahme und Ausbildung. WALTER NODDACK gab dabei ein Beispiel, wie durch Selbstgenügsamkeit und beharrliche Arbeit allen hemmenden Kriegsfolgen zum Trotz in zähem Verfolgen des Zieles Nachwuchs herangebildet und wissenschaftliche Arbeit geleistet werden konnte, und gab so auch manchem der Heimat verlustig gegangenen Studenten Halt in einer aus den Fugen zu gehen scheinenden Welt.

Als die ursprünglich gedachte Ausweitung zur vierten bayerischen Universität sich nicht verwirklichen ließ, kam es 1956 zur Gründung des Staatlichen Forschungsinstituts für Geochemie, dessen Direktor WALTER NODDACK bis zu seinem Tode war. Eine Honorarprofessur an der Universität Erlangen bot ihm weiter die Möglichkeit zur akademischen Lehrtätigkeit. Auch in dieser letzten Phase seines Arbeitens und Hochschulwirkens war er nicht nur Leiter und Anreger, er arbeitete ständig selbst, und sein Experimentieren beschränkte sich nicht auf Becherglas und physikalische Apparate. Wenn es galt, große Materialmengen aufzuarbeiten, um kleinste Mengen seltener Elemente zu gewinnen, scheute er nicht davor zurück, bei den umfangreichen Operationen selbst Hand anzulegen.

NODDACKS Ideenflug war überraschend und erstaunlich, führte ihn aber immer wieder zum Experiment zurück. Er kannte kein totes Material auf Regalen oder in Schaukästen. Die Materie lebte für ihn in jeder Form, sie bot ihm die Probleme uneingeengt durch den Namen seines Lehrstuhls oder Instituts. Er war Chemiker mit ganzem Herzen, und so machte sein Arbeiten nicht halt bei Stoffkategorien und Arbeitsrichtungen. Die Mannigfaltigkeit seiner Arbeitsgebiete und Publikationen gibt hiervon Zeugnis.

Sein fachliches Wirken brachte ihm zahlreiche Ehrungen ein. So erhielt er den EMIL-FISCHER-Preis der Preußischen Akademie der Wissenschaften, die

JUSTUS-LIEBIG-Denkmünze des Vereins Deutscher Chemiker, die SCHEELE-Medaille der Schwedischen Chemischen Gesellschaft und das Verdienstkreuz 1. Klasse des Verdienstordens der Bundesrepublik Deutschland, ferner war er Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher, Leopoldina, Halle.

Bamberg, 10. März 1962

*Ludwig Holleck*

WALTER NODDACKS ARBEITEN AUF DEM GEBIETE DER  
PHOTOCHEMIE UND PHOTOGRAPHIE

Mit WALTER NODDACK ist ein ungewöhnlicher Geist von uns gegangen. Eine unbändige wissenschaftliche Phantasie beflügelte seine Ideen, und eine rastlose Energie befähigte ihn zu großen Leistungen.

Als er nach dem ersten Weltkrieg in das Physikalisch-Chemische Institut der Universität Berlin zu WALTER NERNST kam, um dort zu doktorieren, gab ihm sein Lehrer das Thema, ein Analogon zur Chlorknallgasreaktion zu ermitteln, das keine Kettenreaktion aufweist. Das Problem war also, für die bei der Primärreaktion  $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl} + \text{Cl}$  entstehenden Chloratome anstelle des Wasserstoffs einen Akzeptor zu finden, der keine Stoffe erzeugt, die den Vorgang nahezu beliebig fortsetzen können. — Mit erstaunlicher Folgerichtigkeit wählt NODDACK hierfür das Trichlorbrommethan  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , einen Stoff, der mit Cl-Atomen nach  $\text{Cl} + \text{CCl}_3\text{Br} = \text{CCl}_4 + \text{Br}$  Bromatome neben Tetrachlormethan liefert, das als Lösungsmittel für  $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3\text{Br}$  ohnehin vorliegt. Die Bromatome treten anschließend zu  $\text{Br}_2$  zusammen, so daß an der Menge Brom, die während der Belichtung des Systems mit kurzweiliger Strahlung entsteht, der Verlauf des Vorganges verfolgt werden kann. — Es ergab sich für jedes absorbierte Quant  $h\nu$  die Bildung einer Molekel  $\text{Br}_2$ , wodurch eine neue Bestätigung des Quantenäquivalenzpostulats von EINSTEIN gegeben war. WALTER NODDACK promovierte mit dieser Arbeit in Berlin unter Verleihung der Goldenen Medaille der Philosophischen Fakultät.

Bald darauf (etwa 1920) stellte sich uns in einem Gespräch die Frage, wie es wohl um die Quantenempfindlichkeit des photographischen Prozesses bestellt sei. Eine entsprechende Untersuchung an Agfaplatten des Handels ergab für den Primärvorgang — also für die Belichtung ohne nachfolgende Entwicklung — das erstaunlich einfache, aber nicht unerwartete Resultat, daß einem absorbierten Quant  $h\nu$  blauer oder ultravioletter Strahlung unter günstigen Bedingungen etwa ein Silberatom und (später ermittelt) ein Bromatom entspricht. In der Folgezeit wurde dieses Ergebnis von verschiedenen Seiten bestätigt — vorausgesetzt, daß dafür gesorgt wurde, die Rebromination des gebildeten Silbers durch Anwesenheit geeigneter Akzeptoren zu verhindern. Späterhin haben wir auch die Quantenempfindlichkeit von Röntgenstrahlung ( $0.5 \text{ \AA}$ ) gegenüber photographischen Schichten geprüft und gefunden, daß ein solches weit energiereicheres Quant nicht bloß ein Silberatom, sondern deren tausend erzeugt. Dementsprechend wird ein  $\text{AgBr}$ -Korn, das ein Röntgenquant absorbiert hat, in jedem Falle entwickelbar, während das für Licht nur unter ganz besonders günstigen Bedingungen geschieht, statistisch nur einmal unter etlichen hundert Fällen.

Als NERNST einige Jahre später das Präsidium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt übernommen hatte, wurde NODDACK als Regierungsrat dorthin berufen und mit der Leitung des Chemischen Laboratoriums und des bald darauf gegründeten Photochemischen Laboratoriums betraut. An dieser neuen Wirkungsstätte hat ihn vor allem das Problem der Ekamangane beschäftigt, an dem er, zusammen mit seiner Gattin, mit emsigem Fleiß gearbeitet hat und auf das noch ausführlich einzugehen ist. Gleichwohl hat NODDACK das Gebiet der photographischen Grundlagenforschung in seinem Leben nie ganz verlassen, und zwar sind auf diesem Gebiet namentlich zwei wichtige Themen zu nennen: Die Wirksamkeit der  $\alpha$ -Strahlen im Primärprozeß und der Mechanismus der Sensibilisation.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß jedes Quant Röntgenstrahlung bei seiner Absorption etwa tausend Silberatome erzeugt, war zu erwarten, daß die erheblich energiereicheren  $\alpha$ -Teilchen im Elementarvorgang noch wirksamer sind; in der Tat lieferte jede Korpuskel der verwendeten Art  $10^4$  Silberatome, verteilt auf mehrere Silberbromidkriställchen, die nach der Entwicklung die bekannte kettenförmige Anordnung bilden.

Das Problem der photographischen Sensibilisation wurde erst nach rund 20jähriger Pause wiederaufgegriffen, nun aber mit dem wesentlich erweiterten Gesichtswinkel, die physikalischen Eigenschaften der Sensibilisierungsfarbstoffe und verwandter Substanzen auf breiter Basis — Sperschichteffekte, Halbleiterphänomene etc. — zu studieren. Diese experimentell recht heiklen Versuche machten zwar bald ziemlich wahrscheinlich, daß der Mechanismus der Sensibilisation eher auf einem Elektronenaustausch als auf einer Energieübertragung beruht; das eigentlich Fruchtbringende dieser neuen Versuchsanordnung scheint aber der Schüler und langjährige Mitarbeiter NODDACKS, HANS MEIER, erkannt zu haben, der zur Zeit daran arbeitet, diese Ideen seines Meisters fortzuführen.

Der Bericht über NODDACKS photochemische Arbeiten wäre aber unvollständig, wenn nicht noch die Untersuchungen über die beiden wichtigsten biologischen Systeme, das Auge und die Assimilation, betrachtet würden.

An einem gut besonnten Wiesenland hat NODDACK in seiner Freiburger Zeit studiert, welcher Zusammenhang zwischen absorbierter Strahlung und aufgebauter Substanz besteht, welche Ausnutzung also das Sonnenlicht beim Wachstum der grünen Pflanzen unter natürlichen Bedingungen erfährt. Dieser Studie schlossen sich dann vier größere Arbeiten über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen an (1937 bis 1940).

Unveröffentlicht sind wohl NODDACKS Versuche geblieben, die Quantenempfindlichkeit des ausgeruhten menschlichen Auges zu bestimmen, die er für Dunkeladaptation und grünes Licht in der Größenordnung Eins vermutete. Wohl aber hat NODDACK bis in die letzte Zeit die Sehfärbstoffe des lebenden menschlichen Auges nach einer sehr geistreichen Methode zu untersuchen begonnen. Das zu prüfende Auge wird zunächst mit spektralreinem Licht verschiedener Wellenlänge stark ermüdet (geblendet) und dann auf seine Sehtüchtigkeit in allen Spektralgebieten untersucht. Die ausfallenden Bezirke entsprechen dem vorübergehend geblendeten (verarmten) Sehfärbstoff. Auch diese aussichtsreichen Forschungen wurden jäh unterbrochen.

## WALTER NODDACKS ARBEITEN AUF DEM GEBIET DER ALLGEMEINEN UND ANORGANISCHEN CHEMIE

Die photochemischen Arbeiten NODDACKS sind in dem vorausgehenden Beitrag bereits von J. EGGERT gewürdigt worden. Im folgenden soll über seine Leistungen auf dem Gebiet der allgemeinen und anorganischen Chemie berichtet werden. Die hierunter fallenden Arbeiten lassen sich folgendermaßen gliedern:

1. Die Entdeckung des Rheniums und die Erforschung seiner Eigenschaften,
2. Geochemische und kosmochemische Untersuchungen,
3. Untersuchungen über das chemische Verhalten und die Möglichkeiten der Reindarstellung von Seltenerden,
4. Beiträge zur analytischen Chemie,
5. Arbeiten auf verschiedenen anderen Gebieten der allgemeinen und anorganischen Chemie.

*1. Die Entdeckung des Rheniums*

Im Jahre 1925 entdeckte bekanntlich WALTER NODDACK zusammen mit IDA TACKE, seiner späteren Gattin, ein neues chemisches Element, das Rhenium. Nach diesem Element mit der Ordnungszahl 75 hatte man vorher schon lange gesucht, da sich aus der Lücke, die das Periodensystem an dieser Stelle aufwies, seine Existenz erschließen ließ. Gleiches galt für das Element mit der Ordnungszahl 43. Aus den vergeblichen Bemühungen anderer Forscher, diese beiden „Ekamangane“ aufzufinden, vor allem aber auch aus den gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Häufigkeiten der Elemente und ihrer Stellung im Periodensystem zog NODDACK den Schluß, daß es sich bei beiden um ganz besonders seltene Elemente handeln müsse und daß Versuche, ihre Existenz nachzuweisen, nur dann Erfolg versprachen, wenn man sie zunächst in starkem Maße anreicherte. Dieser Gedanke, daß den Versuchen zum Nachweis der „Ekamangane“ zunächst eine starke Anreicherung der gesuchten Elemente vorangehen müsse, war für die Entdeckung des Rheniums grundlegend. Es ist die große Leistung NODDACKS, dies von vornherein klar erkannt zu haben. Als Nachweismethode bot sich die Prüfung auf das charakteristische Röntgenemissionsspektrum an. Die Grenze der röntgenspektrographischen Empfindlichkeit lag damals bei einem Gehalt von etwa 0.1 %. Es mußte also mindestens auf diesen Gehalt angereichert werden. Um dies zu erreichen, suchten NODDACK und TACKE das chemische Verhalten der Ekamangane auf Grund des Periodensystems vorauszubestimmen. Sie nahmen an, daß sich in der VII. Nebengruppe die Eigenschaften mit wachsender Ordnungszahl in entsprechender Weise ändern wie in den beiden benachbarten Kolumnen, also wie in der VI. Nebengruppe und in der ersten Kolumne der VIII. Nebengruppe. Hiernach sollten die Ekamangane ebenso wie das Mangan befähigt sein, in einer größeren Anzahl von Oxydationsstufen aufzutreten; bei ihnen sollte aber die Beständigkeit in den höheren Oxydationsstufen bedeutend größer sein als beim Mangan, entsprechend wie in den benachbarten Kolumnen die Stabilität in den höheren Oxydationsstufen vom Chrom zum Wolfram und vom Eisen zum Osmium stark zunimmt. Durch Vergleich mit den Nachbar-elementen schlossen NODDACK und TACKE auf die wichtigsten Eigenschaften der Ekamangane und ihrer Verbindungen und führten, indem sie die so erschlossenen Eigenschaften zugrunde legten, an verschiedenen Mineralien Trennungsv erfahren

durch mit dem Ziel, die hypothetischen Elemente derart anzureichern, daß sie, wenn vorhanden, röntgenspektrographisch nachweisbar werden mußten. Sie wählten hierfür Mineralien aus, in denen auf Grund der Gesetze, nach denen die Verteilung der Elemente in der Erdrinde erfolgt ist, die Anwesenheit der Ekamangane in erster Linie zu erwarten war. Zunächst kamen Platinerze als solche in Frage. Da hiervon jedoch nur geringe Mengen zur Verfügung standen, wurde die Untersuchung auf oxidische Mineralien ausgedehnt, und zwar hauptsächlich auf Columbit und Tantalit, da diese in merklichen Mengen gleichzeitig nebeneinander Molybdän und Ruthen sowie Wolfram und Osmium enthalten. Als Arbeitshypothese legte NODDACK die Annahme zugrunde, daß sich die mittleren Konzentrationen der Ekamangane in der Erdrinde zu denen von Ruthen und Osmium etwa verhalten wie die mittlere Konzentration des Mangans darin zu der des Eisens. Auf Grund der damals zur Verfügung stehenden Daten über die Verbreitung der Elemente in der Erdrinde gelangte er so zu der Annahme, daß darin das Element 75 etwa 500 000 mal seltener sei als das Niob. Wenn im Columbit das gleiche Mengenverhältnis zwischen dem Element 75 und dem Niob vorlag, mußte jenes bei Verwendung von Columbit als Ausgangsstoff mindestens auf das 500fache angereichert werden, um es röntgenspektrographisch nachweisbar zu machen. Vorsichtshalber wurde so gearbeitet, daß eine noch zehnmal stärkere Anreicherung zu erwarten war. Es wurden demgemäß aus 1 kg des Minerals 0.2 g Anreicherungsprodukt erhalten, in denen die vier stärksten Linien der L-Serie aus dem charakteristischen Röntgenspektrum des Elements 75 mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. Die in Gemeinschaft mit O. BERG gefundenen Linien entsprachen nicht nur den berechneten Wellenlängen, sondern zeigten auch das zu erwartende Verhältnis ihrer Intensitäten. NODDACK gab dem neuen Element den Namen *Rhenium* nach der rheinischen Heimat seiner Mitarbeiterin und späteren Lebensgefährtin. IDA TACKE hatte insbesondere auch die Aufnahme und die Auswertung der Röntgenspektrogramme übernommen. Diese wurden nicht nur am Ende der Untersuchungen, die sich über fast drei Jahre erstreckten, zum Nachweis des Vorhandenseins des gesuchten Elements vorgenommen, sondern hatten auch laufend die chemischen Trennungsoptionen begleitet, um eine Kontrolle dafür zu haben, daß die damit bezweckte Anreicherung tatsächlich in dem gewünschten Sinne verlief.

Gleichzeitig mit dem Rhenium glaubte NODDACK auch die Existenz des Elements 43 nachgewiesen zu haben; er benannte es *Masurium* nach dem Masurenland. In diesem Falle war jedoch der röntgenspektrographische Befund nicht so eindeutig wie beim Rhenium. Später hat NODDACK noch viel Mühe darauf verwandt, einen sicheren Beweis für die Existenz des Elements 43 in der Natur zu erbringen. Es ist ihm nicht gelungen, und die Frage, ob er dieses Element tatsächlich jemals in Händen gehabt hat, ist ungelöst geblieben.

Im Jahre 1937 wurde das Element 43 von SEGRÈ künstlich (durch Beschießen von Molybdän mit Deuteronen) dargestellt. Es erhielt daraufhin den Namen *Technetium*. Seither haben sich durch Atomumwandlungen zahlreiche Isotope des Technetiums darstellen lassen. Alle erwiesen sich als instabil. Daß alle Technetiumisotope instabil sein müssen, ergab sich auch aus den inzwischen gefundenen Regeln über die Stabilität der Atomkerne. Daraus hat man früher gefolgert, daß das Element 43 in der Natur



nicht vorkommen könne. In der Tat reicht die Halbwertszeit selbst des längstlebigen Technetiumisotops bei weitem nicht dafür aus, daß von gegebenenfalls zur Zeit der Erstarrung der Erdkruste darin enthaltenem Technetium heute noch eine merkliche Menge vorhanden sein könnte. Jedoch wird nach neueren Untersuchungen (PARKER und KURODA, 1956f.) durch spontane Kernspaltung von Uran-238 ständig in minimalen Mengen Molybdän-99 gebildet, das sich unter  $\beta$ -Strahlung schnell in das ziemlich langlebige Technetiumisotop  $^{99}\text{Tc}$  umwandelt. Durch Aktivierungsanalyse glaubt W. HERR auch das gleichfalls langlebige Isotop  $^{98}\text{Tc}$  in Molybdänerzen nachgewiesen zu haben. In jedem Falle handelt es sich dabei aber um so geringe Mengen, daß ein unmittelbarer Nachweis derselben bisher nicht erbracht werden konnte.

Während NODDACKS Bemühungen, sicher nachweisbare Mengen des Elements 43 aus Mineralien zu erhalten, versagten, konnte er das Rhenium schon bald in größeren Mengen darstellen. Zunächst stellten sich dem allerdings große Schwierigkeiten entgegen; denn die Überprüfung zahlreicher Mineralien auf ihren Rheniumgehalt ergab, daß sie entweder überhaupt keinen merklichen Gehalt an diesem Element aufwiesen oder daß die darin enthaltenen geringen Mengen keine Aussicht boten, es daraus auch nur in Mengen von wenigen Milligramm darzustellen. Erst durch wiederholte Reisen nach Norwegen, dem mineralreichsten Lande Europas, gelang es W. und I. NODDACK, unter 40 von ihnen gesammelten Mineralien zwei aufzufinden, die einen Rheniumgehalt von  $10^{-6}$  hatten und es ermöglichten, 2 mg Rhenium daraus abzuscheiden und es auf seine am meisten kennzeichnenden Eigenschaften zu untersuchen. Außer den skandinavischen Mineralien wurde noch eine große Anzahl von Vorkommen aus allen Teilen der Erde beschafft. Insgesamt wurden etwa 1800 Mineralien aufgearbeitet und auf ihren Rheniumgehalt untersucht. Schließlich zeigte es sich, daß es einige Vorkommen von Molybdänglanz gibt, die verhältnismäßig stark rheniumhaltig sind. Daraufhin gelang es 1929 WALTER und IDA NODDACK, von 660 kg solchen Molybdänglanzes ausgehend, erstmalig 1 g praktisch reines Rhenium darzustellen. Nun konnten seine Eigenschaften und sein Verhalten eingehender untersucht werden. Bereits 1931, also schon 6 Jahre nach der Entdeckung des Rheniums, konnte NODDACK sagen, „daß wir das junge Element in seinen geochemischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften fast schon ebenso gut kennen, wie seine viel häufigeren Nachbarn Molybdän, Wolfram, Ruthenium und Osmium, und sogar besser als manche anderen, längst bekannten Elemente des periodischen Systems“.

Nachdem sich namentlich durch die Mitarbeit von WILHELM FEIT gezeigt hatte, daß in gewissen Hüttenrückständen der Mansfelder Kupferschiefer das Rhenium verhältnismäßig stark angereichert vorliegt (ihr Rheniumgehalt beträgt durchschnittlich 0.005%), wurde, von diesen ausgehend, auch bald schon die technische Fabrikation von Rhenium und Rheniumverbindungen aufgenommen, und im Anschluß daran ergaben sich dann auch Möglichkeiten für technische Verwendungen des neuen Metalls. Einen zusammenfassenden Bericht hierüber hat NODDACK 1951 veröffentlicht.

## 2. Geochemische und kosmochemische Untersuchungen

Die Untersuchungen von Mineralien der verschiedenartigsten Herkunft auf ihren Rheniumgehalt wurden ursprünglich mit der Absicht ausgeführt, ein geeignetes Material für die Reindarstellung größerer Rheniummengen zu finden. Später setzten

sie sich zum Ziel, ganz allgemein die Verteilung des Rheniums und auch die anderer Elemente in den Mineralien der Erdoberfläche festzustellen. So gelangte NODDACK, von seinen Untersuchungen über die Geochemie des Rheniums ausgehend, zur Bearbeitung allgemeiner geochemischer und ebenso auch kosmochemischer Probleme. Für das Rhenium erschloß er aus Untersuchungen an Stein- und Eisenmeteoriten einen Massenanteil von  $3.6 \cdot 10^{-7} \%$  an dem Aufbau des uns zugänglichen Teiles des Weltalls. Diese Feststellung stützt sich auf die Prüfung von nicht weniger als 60 Meteoriten auf ihren Rheniumgehalt. Dem Nachweis der äußerst winzigen Mengen dieses Elements mittels des Röntgen- oder auch des Bogenspektrums mußte immer eine langwierige chemische Anreicherung vorausgehen. Aber bereits 1931 konnte NODDACK einen ausführlichen Bericht über die Geochemie und Kosmochemie des Rheniums erstatten. Er versäumte es nicht, an den zahlreichen von ihm auf ihren Rheniumgehalt geprüften Mineralien, Mineraliengemengen und Meteoriten auch Untersuchungen auf ihren Gehalt an anderen seltenen Elementen, insbesondere an den Platinmetallen vorzunehmen, und konnte daraufhin bereits im gleichen Jahre gegenüber früheren Untersuchungen anderer Forscher verbesserte Angaben über die Verbreitung der einzelnen Platinmetalle in der Erdkruste und im Kosmos (bzw. in Meteoriten) publizieren. Von besonderer Wichtigkeit war dabei die Feststellung, daß die Verbreitung der Platinmetalle in der Erdkruste sich nicht aus ihrem Vorkommen in den seltenen Platinerzen ergibt, sondern daß sie dadurch gegeben ist, daß die Platinmetalle in winzigen Mengen in vielen oxidischen und sulfidischen Mineralien enthalten sind. Durch die große Häufigkeit dieser Mineralien ist es bedingt, daß sich aus ihrem Gehalt an Platinmetallen für deren Verbreitung Werte ergaben, die die aus dem Vorkommen in den Platinerzen abgeleiteten zum Teil um mehr als das Zehntausendfache übertreffen. Mögen sich auch an den damals gebrachten Zahlenangaben im einzelnen späterhin einige Korrekturen als notwendig erwiesen haben, so wird doch dadurch die grundsätzliche Bedeutung dieser Untersuchungen nicht eingeschränkt.

In einer bereits im Jahre 1930 erschienenen Arbeit brachte NODDACK gegenüber den Untersuchungen früherer Forscher verbesserte Angaben auch über die Häufigkeiten anderer Elemente, vor allem vom Zink, Scandium, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Selen und Tellur.

Auf Grund weiterer umfassender Untersuchungen über die Verbreitung der verschiedenen Elemente in der Erdkruste und ihr Vorkommen in den einzelnen Mineralien gelangte NODDACK alsbald zu grundlegenden neuen Erkenntnissen über die Bedingungen, die für das Auftreten der Elemente in den verschiedenen Mineralien maßgebend sind. Hierüber hat er erstmalig in einem im Jahre 1934 vor der Chemischen Gesellschaft in Stockholm gehaltenen Vortrag berichtet. Außer auf seine eigenen Befunde stützte er sich hierbei auf die Ergebnisse ausgedehnter analytischer Untersuchungen IDA NODDACK's, über die diese dort gleichfalls berichtete. Er wandte sich gegen die damals vorherrschende Ansicht, daß die gegenseitige Vertretbarkeit der Atome und Ionen in den Kristallgittern der Hauptfaktor für die Bildung der Mineralien und für die Differenzierung der Elemente in der Erdkruste sei. Die gegenseitige Vertretbarkeit bildet nach ihm nur einen einschränkenden Faktor für die Mineralbildung. Daneben spielen eine maßgebende Rolle die Löslichkeit und die Reaktionsfähigkeit. Vor allem

aber ist nach NODDACK für die Verteilung der Elemente auf die verschiedenen Mineralien und ebenso für die Bildung und damit auch für die Verbreitung der einzelnen Mineralien grundlegend die *Häufigkeit* der einzelnen Elemente. Die verschiedenen Begriffe, für die gemeinsam der Name „Häufigkeit“ gebraucht wird, wurden dabei von ihm scharf gegeneinander abgegrenzt. Die Häufigkeit in der Erdkrinde wird mit der in Meteoriten verglichen und auch auf die Häufigkeit im gesamten Kosmos Bezug genommen. Er stellt den Satz auf: „Wählt man ein materielles System genügend groß und genügend frei von allen stofflichen Differentiationen, so gelangt man immer zu derselben Häufigkeitsverteilung der Elemente. Diese Häufigkeitsverteilung stellt eine universelle Funktion der Materie dar“. NODDACK bezeichnet sie als die „absolute Häufigkeit“. Er legt dann dar, wie die „irdische Häufigkeit“ mit der „absoluten Häufigkeit“ zusammenhängt und welche Folgerungen sich aus der mittleren Häufigkeit der Elemente in der Erdkrinde ergeben. Als ein wichtiges Problem, zu dessen Lösung nur erst unzulängliche Ansätze vorlagen, bezeichnete er die Frage, ob man zu derselben Häufigkeitsverteilung oder zu einer anderen gelangt, wenn man nicht die Erdkrinde in ihrer vollen Ausdehnung und Tiefe für die Mittelwertanalyse heranzieht, sondern sich auf bestimmte Tiefenschichten oder auf einzelne Oberflächengebiete beschränkt (lokale Häufigkeit). Die Frage nach der Verteilung der Elemente auf die verschiedenen Mineralien beantwortet er dahin, daß es keinem Zweifel unterliegt, *daß alle Elemente in allen Mineralien zu finden sind*, wenn man mit der Empfindlichkeit des Nachweises weit genug geht. Bei den meisten Elementen wird diese „Allgegenwart“ in den Mineralien schon bei Konzentrationen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-9}$  erreicht. „Es hat daher — streng genommen — keinen Sinn, zu sagen, daß ein Element in einem Mineral vorkomme oder nicht; denn ob man Konzentrationen von  $10^{-5}$  oder von  $10^{-9}$  als untergeordnet bezeichnen will, ist nur eine Sache der Definition“. Endlich weist NODDACK in dem gleichen Vortrag auf einen gesetzmäßigen Zusammenhang hin, der zwischen der Häufigkeit eines jeden Elements und der Anzahl der Mineralien besteht, die von ihm gebildet werden. Auch hierbei werden die Meteorite mit einbezogen. Es ergibt sich so eine Abhängigkeit der Anzahl der Mineralien von der Größe der Himmelskörper. Meteorite mit einer Masse von  $10^2$  g haben etwa 25 Mineralien, die Erde mit der Masse von  $10^{27}$  g besitzt ihrer etwa 1800.

Eine im gleichen Jahre erschienene Arbeit befaßt sich speziell mit der *Weltallshäufigkeit* der chemischen Elemente. Die in dem Stockholmer Vortrag entwickelten Gedanken werden fortgeführt und ergänzt in einem 1937 in Freiburg i. Br. gehaltenen Vortrag über *Aufgaben und Ziele der Geochemie*. Darin wird vor allem auf den Zusammenhang zwischen Häufigkeit und Mineralbildungszahl näher eingegangen. Er wird durch eine tabellarische Zusammenstellung belegt, in der fast sämtliche Elemente verzeichnet sind. Ihr ist zu entnehmen, daß das in der Erdkrinde häufigste Element, der Sauerstoff, auch am häufigsten mineralbildend auftritt (unter 1800 Mineralien 1097mal). Ebenso treten die anderen häufigen Elemente, wie Eisen, Aluminium und Calcium, sehr oft mineralbildend auf (Eisen 360mal, Calcium 245mal). Seltenere Elemente, wie Beryllium, Chrom und Zinn, bilden erheblich weniger Mineralien, und sehr seltene Elemente, wie Gallium, Rhodium und Rhenium, vermögen überhaupt nicht mineralbildend aufzutreten. Der Zusammenhang zwischen der Häufigkeit und der Mineral-

bildungszahl läßt sich mathematisch formulieren, wie NODDACK bereits in seinem Stockholmer Vortrag mitteilte.

In seinem Freiburger Vortrag ging er zudem auch auf die Frage ein, in welchem Umfange in den einzelnen Mineralien Nebenbestandteile vorhanden sind, die auf die Bruttoformel des Minerals keinen Einfluß haben. Er fand, daß die erfaßbare Anzahl der Nebenbestandteile immer mehr steigt, wenn man die Empfindlichkeit der chemischen Analyse erhöht, also die Grenze der Nachweisbarkeit herabdrückt. Aber auch hier besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Häufigkeit der Elemente und der Anzahl der Mineralien, in denen sie zwar nicht als Hauptbestandteil, aber doch in verhältnismäßig hohen Konzentrationen vorkommen. Beispielsweise bildet das Eisen 360 eigene Mineralien; aber in 1400 von den bekannten 1800 Mineralien ist es in Konzentrationen enthalten, die oberhalb 0.1 Gewichtsprozent liegen. Zink, das nur 56 eigene Mineralien bildet, ist nur in 350 Mineralien in Konzentrationen oberhalb 0.1 % enthalten, und Gallium, das überhaupt kein eigenes Mineral bildet, kommt nur in 8 Mineralien mit Konzentrationen oberhalb 0.1 % vor. Mit Konzentrationen oberhalb 0.0001 % kommt Gallium jedoch in rund 800 Mineralien vor. Entsprechend gilt allgemein, daß die Anzahl der Mineralien, in denen sich ein bestimmtes Element nachweisen läßt, immer mehr ansteigt, je weiter man die Empfindlichkeitsgrenze der Analyse herabdrückt. Letzten Endes läßt sich für jedes Element eine spezifische Grenzkonzentration angeben, oberhalb derer es in allen Mineralien anzutreffen ist. Diese Konzentration nennt NODDACK die *mineralische Allgegenwartskonzentration*. Sie liegt nach seinen Untersuchungen z. B. für Sauerstoff bei  $2.0 \cdot 10^{-4}$ , für Eisen bei  $2.5 \cdot 10^{-4}$ , für Aluminium bei  $1.5 \cdot 10^{-5}$ , für Nickel bei  $1.7 \cdot 10^{-6}$ , für Zinn bei  $1.5 \cdot 10^{-8}$ , für Platin bei  $2.8 \cdot 10^{-10}$  und für Rhenium bei  $7 \cdot 10^{-11}$ .

In dem letzten Teil seines Freiburger Vortrags befaßt sich NODDACK mit dem „Stoffwechsel der Erdrinde“, d. h. mit den Veränderungen, die die örtliche Verteilung der Elemente, wie in der Vergangenheit, so auch gegenwärtig noch in mehr oder minder starkem Maße erfährt. Er zeigt auf, in welchem Umfange und in welcher Weise solche Veränderungen während der Entwicklungszeit der Erdrinde vor sich gegangen sind und noch weiter erfolgen, und weist dabei auch auf die praktische Bedeutung der sich hiermit befassenden Untersuchungen hin.

NODDACK bezeichnete es als eine der wichtigsten praktischen Aufgaben der Geochemie, die bis jetzt in weitem Umfange noch dem Zufall unterworfenen Entdeckung von Erzlagertstätten durch eine auf erkannten Gesetzmäßigkeiten beruhende Voraussage der Konzentrationsstellen nutzbarer Metalle zu ersetzen. Von welcher Bedeutung dieses Problem ist, geht aus einer von ihm gebrachten tabellarischen Zusammenstellung hervor, in der die auf bekannten Lagerstätten vorhandenen Weltvorräte an den wichtigsten Schwermetallen mit deren jährlichem Weltverbrauch verglichen sind. Sie zeigt, daß bei allen nutzbaren Schwermetallen der in bekannten Lagerstätten vorhandene Weltvorrat nur für eine beschränkte Zahl von Jahren ausreicht. Es leuchtet hiernach ohne weiteres ein, daß angesichts der in absehbarer Zeit zu erwartenden Erschöpfung der bekannten Lagerstätten die Entdeckung neuer Lagerstätten nicht mehr oder minder dem Zufall überlassen bleiben darf; vielmehr muß sie sich auf gesicherte Erkenntnisse über die örtliche Verteilung der betreffenden Metalle

führenden Mineralien stützen, die ihrerseits aus den geochemischen Gesetzmäßigkeiten abzuleiten sind.

Angesichts der Feststellung, daß von allen Schwermetallen die Hauptmenge bei weitem nicht in den von diesen sich ableitenden Mineralien, d. h. also an den eigentlichen Erzlagerstätten anzutreffen, sondern in mehr oder minder disperser Form in der ganzen Erdrinde verteilt ist, erhält die Frage zunehmende Bedeutung, wieviel uns aus der unerschöpflichen Quelle des dispersen Vorrats der Metalle *technisch zugänglich* ist. Die Antwort darauf gibt NODDACK in einem 1936 in der „Angewandten Chemie“ erschienenen Aufsatz: *Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdrinde*. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die modernen Verfahren der Erzaufbereitung, in erster Linie die Flotation, einer so weitgehenden Entwicklung und Verbesserung fähig sind, daß die Erschöpfung der eigentlichen Erzlagerstätten nicht mehr ein Gegenstand der Sorge zu sein braucht. Zwar bildet der *technischer Gewinnung* zugängliche *mikromineralische* Anteil nur einen Bruchteil der gesamten in disperser Form in der Erdrinde enthaltenen Masse der Metalle; aber er reicht bei weitem aus, um den Bedarf noch auf unabsehbar lange Zeit zu decken. Beispielsweise läßt sich beim Zinn abschätzen, daß der mikromineralische Anteil sicher 1000mal größer ist als der bekannte mineralische. Auch bei den anderen nutzbaren Metallen ist die Annahme begründet, daß der mikromineralische Anteil den in den Lagerstätten befindlichen um mehrere Zehnerpotenzen übersteigt. Die damals von NODDACK vorausgesagte steigende Bedeutung der Aufbereitungsverfahren für die technische Erzgewinnung hat sich durch die inzwischen eingetretene industrielle Entwicklung in vollem Umfange bestätigt.

Der biologisch, physiologisch und medizinisch interessanten Frage, welche Bedeutung die einzelnen Schwermetalle für den *lebenden Organismus* haben, ist eine umfassende Untersuchung gewidmet, die im Jahre 1939 veröffentlicht wurde. Abgesehen von der Bedeutung des Eisens für den Blutfarbstoff Hämoglobin sowie des Kupfers und des Vanadins für andere Blutarten, war über die Rolle, die im übrigen die Schwermetalle für die Lebenstätigkeit tierischer Organismen spielen, damals wenig bekannt. Um eine Tierart zu haben, deren Umgebung und deren Lebensbedingungen genau bestimmbar waren, führte NODDACK seine Untersuchungen an Meerestieren durch. Da die Zusammensetzung des Meerwassers, auch in Bezug auf die kleinsten Bestandteile, für große Räume ziemlich konstant ist, ließ sich an den Meerestieren ohne weiteres feststellen, ob sie bestimmte Elemente aus ihrer Umgebung bevorzugt entnehmen und in ihrem Gewebe anreichern. Es zeigte sich, daß man zwei Arten von Schwermetallen zu unterscheiden hat: solche, die sich beim Durchgang des Wassers durch die Gewebe in diesen lediglich ablagern, ohne dort besondere Funktionen auszuüben, und solche, bei denen die Gewebe eine Auswahl unter den ihnen dargebotenen Metallen vornehmen. Die im Verhältnis besonders starke Anreicherung dieser Metalle im tierischen Organismus läßt darauf schließen, daß sie dort eine besondere Funktion haben. Zu der ersten Gruppe gehören die Elemente Gold, Chrom, Gallium, Thallium, Antimon und Wismut. Elemente der zweiten genannten Gruppe sind außer Eisen, Kupfer und Vanadin auch Molybdän, Mangan, Kobalt, Nickel, Silber, Cadmium, Arsen und Zink, vielleicht zudem Titan und Germanium. Manche von diesen Elementen werden besonders stark von einzelnen Tierarten angereichert. Daraus ist zu fol-

gern, daß sie für spezielle Lebensfunktionen gerade dieser Tierarten von besonderer Bedeutung sind.

Eine weitere Reihe von Arbeiten befaßt sich mit der Rolle, die der *Kohlenstoff* in der belebten Natur spielt, und mit seiner Bedeutung für den Haushalt der Natur unter geochemischen Gesichtspunkten. Analysen von Eisen- und Steinmeteoriten ergaben, daß deren mittlerer Gehalt an Kohlenstoff zwischen 0.03 und 0.04 % liegt. Der mittlere Kohlenstoffgehalt der Erdrinde ist nur wenig größer. Während aber bei jenen der Kohlenstoff aus der unbelebten Natur stammt, verdankt dieses Element sein Vorkommen in der Erdrinde großenteils der Tätigkeit der Organismen. Im Laufe geologischer Zeiten ist etwa die Hälfte des auf der Erde vorhandenen Kohlenstoffs durch die Tätigkeit der Organismen in Carbonate umgewandelt worden und rund ein Viertel in kohleartige Substanzen übergegangen.

Die jährliche Produktion der Pflanzen an Kohlenstoff durch Assimilation der Kohlensäure übersteigt den Jahresverbrauch der Industrie an Kohlevorräten um mehr als das Zehnfache. Die Atmosphäre enthält in Form von  $\text{CO}_2$  ungefähr doppelt so viel Kohlenstoff wie davon in der Gesamtheit der Pflanzen und Tiere vorhanden ist. Dadurch, daß die Lebewesen der Atmosphäre sowohl Kohlenstoff entnehmen (Assimilation) als auch an sie zurückgeben (im wesentlichen durch Atmung und Verwesung) stellt sich ein Kreislauf-Gleichgewicht ein, das über lange Zeiträume hinweg bemerkenswert konstant ist. Grundsätzlich wäre dessen Störung dadurch möglich, daß manche Tiere  $\text{CO}_2$  unter Bildung von Carbonaten binden, was zur Ablagerung der Carbonatgesteine führt, und daß ein weiterer Teil des Kohlenstoffs durch die Bildung von Kohlelagern dem Kreislauf entzogen wird. Es muß aber angenommen werden, daß diese Anteile durch sog. „juvenile Kohlensäure“ wieder ergänzt werden, d. h. durch  $\text{CO}_2$ , das aus tieferen Schichten der Erdrinde stammt und z. B. durch Gasausbrüche oder durch kohlenensäurehaltige Quellen an die Erdoberfläche gelangt; denn alle geologischen Beobachtungen weisen darauf hin, daß der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft und damit auch der des Meeres und sogar die Masse der lebendigen Substanz seit vielen Millionen Jahren annähernd konstant geblieben sind. Die Ursachen hierfür sind uns noch nicht in vollem Umfange bekannt. NODDACK weist aber darauf hin, daß es zweifellos eine ganze Reihe von Regulatoren gibt, die das Lebensgleichgewicht aufrechterhalten. Freilich kennen wir von diesen erst die wenigsten. „Wir wissen bisher, daß zum Gedeihen der Organismen außer der groben Nahrung noch eine große Zahl von Wuchs- und Wirkstoffen, von Vitaminen und Hormonen gehört; wir wissen ferner, daß neben den häufigen mineralischen Bestandteilen auch seltene Elemente für das Leben der Organismen notwendig sind. Je mehr wir in die Physiologie und in den Chemismus des Lebenden eindringen, um so mehr erkennen wir, daß unzählige Fäden von Art zu Art laufen und daß die Gesamtheit der irdischen Organismen eine große Familie bildet, die unter dem Licht der Sonne dem Mutterboden der Erde entsprossen ist und deren Glieder mit tausend Wurzeln ineinander und in dem Boden unseres Planeten hängen“.

Zu der Frage, ob das Lebensgleichgewicht für beliebige Zeiten erhalten bleiben kann, bemerkt NODDACK, daß wir hierüber nichts anzugeben vermögen, soweit eine Begrenzung dieser Zeit durch die genannten inneren Regulatoren in Frage kommen kann,

da wir über deren Wirksamkeit noch zu wenig wissen; daß sich aber vom Standpunkte der Geochemie eine Antwort geben läßt: Da die Existenz des organischen Lebens von außen her durch zwei Faktoren bedingt ist, nämlich außer durch die Anwesenheit von freiem Kohlendioxid im Wasser und in der Luft durch die Strahlung der Sonne, und da kein Grund für die Annahme vorliegt, daß die Intensität dieser Strahlung sich im Laufe der nächsten Jahrtausende verändern wird, ist auch nicht zu erwarten, daß der Kreislauf des Kohlenstoffs und damit das Lebensgleichgewicht im Laufe der nächsten Jahrtausende gestört wird. Erst dann, wenn in der Erdkruste die Reserven für die Bildung von „juveniler Kohlensäure“ aufgebraucht sein werden, tritt eine Klippe auf, von der sich nicht sagen läßt, ob die lebende Substanz sie zu überwinden vermag. Aus den geochemischen Daten läßt sich berechnen, daß dies nicht vor Ablauf von 200 bis 300 Millionen Jahren der Fall sein wird.

Ansichts der Bedeutung, die die *Kohlensäureassimilation* für das Lebensgleichgewicht in der Natur spielt, hat sich NODDACK eingehend mit einigen bis dahin noch ungeklärten Fragen auf diesem Gebiete befaßt. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen hat er in mehreren Veröffentlichungen aus den Jahren 1938–1940 berichtet.

In den Bereich der geochemischen Arbeiten fallen auch zwei Untersuchungen aus dem Jahre 1954, die sich mit dem *elektrochemischen Verhalten von Schwermetallsulfiden* befassen. NODDACK nimmt an, daß die sogenannten natürlichen Erdströme außer durch physikalische Vorgänge (Variationen des Erdmagnetismus, luftelektrische Erscheinungen, Polarlichter und elektrische Strahlung der Sonne) auch durch elektrochemische Prozesse verursacht werden, nämlich durch Potentialdifferenzen zwischen chemisch verschieden aufgebauten Erdschichten, vor allem Sulfiden und Oxiden der Schwermetalle, die bei Zwischenschaltung von Elektrolytlösungen zu galvanischen Ketten führen können. Um zu diesen meist komplizierten elektrochemischen Vorgängen einen Zugang zu finden, führte er Messungen an stromlosen galvanischen Zellen mit Sulfid- und Metallelektroden aus. Es ergab sich, daß ebenso wie für Metallelektroden auch für Sulfidelektroden die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials der NERNSTschen Gleichung gehorcht. Auf Grund der Gleichgewichtspotentiale ließen sich die untersuchten Schwermetallsulfide in eine Spannungsreihe ordnen. Gegenüber den Normalpotentialen der Metalle waren die der Sulfide in allen Fällen nach der edleren Seite der Spannungsreihe verschoben.

Eine Arbeit aus dem Jahre 1940, die sich mit den Teilungskoeffizienten einer Reihe von Schwermetallen (Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt) zwischen Eisensulfid und Eisen befaßt, steht gleichfalls mit geochemischen, geologischen und mineralogischen Fragestellungen im Zusammenhang. Dasselbe gilt von einer späteren Untersuchung über *isotropisierte Mineralien*. Hierunter versteht man Mineralien, die sich bei der Erstarrung des Magmas ursprünglich in Kristallform abgeschieden haben und dann später in den amorphen Zustand, also in eine energiereichere Form übergegangen sind. Bei mäßigem Erhitzen gehen sie wieder in den kristallinen Zustand über, und die hierbei freiwerdende Wärme ist recht beträchtlich. Meist wird angenommen, daß der im Laufe der Erdgeschichte erfolgte Übergang aus dem kristallinen in den amorphen Zustand unter der Wirkung von  $\alpha$ -Strahlen eingetreten sei. Hiernach wäre zu erwarten, daß bei den isotropisierten Mineralien ein Zusammenhang zwischen dem Grad der Isotropi-

sierung und ihrem Gehalt an Thorium und Uran bestände. Dies ist nach NODDACK nicht der Fall. Bei den isotropisierten Mineralien handelt es sich fast ausschließlich um solche, die als Hauptbestandteile drei- und vierwertige Erden enthalten. Aus den gemessenen Umwandlungswärmen ergab sich der eigentümliche Befund, daß der Grad der Isotropisierung in den meisten Fällen dem *Yttriumgehalt* der Mineralien proportional war.

Drei Arbeiten aus den Jahren 1954, 1957 und 1960 befassen sich mit *Altersbestimmungen* von Mineralien und Gesteinen nach der Kalium-Argon-Methode. Für Staßfurter Sylvin wurde ein Alter von  $1.09$  bis  $1.13 \cdot 10^8$  Jahren gefunden. Dieses stimmt mit dem geologisch geschätzten Alter annähernd überein. Für Granite des Fichtelgebirges, dessen Bildung nach Ansicht der Geologen vor etwa  $1 \cdot 10^9$  Jahren erfolgt ist, ergab sich nur ein Alter zwischen  $2.15$  und  $2.45 \cdot 10^8$  Jahren. Dies erklärt sich nach NODDACK wahrscheinlich daraus, daß zur Carbonzeit flüssige Massen aus tieferen Erdschichten an die Oberfläche gestiegen und hier zu Graniten erstarrt sind. Versuche, die Diffusionsgeschwindigkeit von Argon in Kalifeldspat bei mäßig hohen Temperaturen zu bestimmen, führten nicht zu einem eindeutigen Ergebnis wegen der Neigung dieses Minerals zu metamorphen Umwandlungen, die eine exakte Bestimmung der Diffusionskonstante unmöglich machen. Für Gneise des Simplonmassivs, von denen nur Proben mit geringem Gehalt an Kalifeldspat für die Bestimmungen verwendet wurden, ergab sich ein Alter, das je nach der Fundstätte zwischen  $27$  und  $56$  Millionen Jahren liegt. Daß diese Gneise ein verhältnismäßig geringes Alter haben, wird auch von der Mehrzahl der Geologen angenommen.

### 3. Arbeiten über Seltenerden

NODDACKS Arbeiten über Seltenerden wurden mit dem Ziel unternommen, vereinfachte Trennungsmethoden für diese zu finden und ihre Reindarstellung zu erleichtern. A. BRUKL hatte 1936 gezeigt, daß sich Europium von den anderen Seltenerdmetallen verhältnismäßig leicht dadurch trennen läßt, daß man es in Gegenwart von Sulfationen elektrolytisch reduziert. Dabei wird Europium(II)-sulfat als schwerlösliche Verbindung abgeschieden. Entsprechend ließ sich auch Ytterbium abtrennen und unter Verwendung eines Kunstgriffs auch Samarium. Bei diesem konnte die Abscheidung dadurch erreicht werden, daß während der Elektrolyse Strontiumchlorid zugesetzt wurde. Das ausfallende Strontiumsulfat nimmt dann das Samarium(II)-sulfat unter Mischkristallbildung auf. Verbindungen der drei genannten Seltenerdmetalle lassen sich auch auf trockenem Wege in die zweite Oxydationsstufe überführen, z. B. die Chloride durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. NODDACK kam nun auf den Gedanken, zu versuchen, ob auch andere Seltenerdmetalle, von denen sich durch Reaktionen auf trockenem Wege keine Verbindungen der zweiten Oxydationsstufe erhalten ließen, elektrolytisch zur zweiten Oxydationsstufe reduziert werden könnten und ob sich dadurch eine selektive Abscheidung erreichen ließe. Um dies zu prüfen, nahm er zusammen mit BRUKL von den einzelnen Erden unter Verwendung einer Quecksilbertropfkathode die Strom-Spannungs-Kurven auf. Aus den darin auftretenden Stufen zog er den Schluß, daß *alle* Seltenerdmetalle bei der Entladung ihrer dreiwertigen Ionen zu den Metallen in wässriger Lösung intermediär in Form zweiwertiger Ionen aufzutreten vermögen.



In einer späteren Arbeit zeigte er, daß sich die Reduktion zur zweiten Oxydationsstufe auch durch Behandeln der Sulfatlösungen mit Strontiumamalgam erreichen läßt. Ein Verfahren zur Trennung der Seltenerden voneinander ließ sich hierauf nicht gründen; die Versuche sind aber *valenzchemisch* von großem Interesse.

Bekanntlich unterscheiden sich die Ionen der Seltenerdmetalle voneinander zum Teil sehr stark durch ihre *magnetischen Momente*. In zwei Arbeiten aus den Jahren 1952 und 1958 hat NODDACK geprüft, inwieweit sich dies für ihre Trennung ausnutzen läßt. Es wurden Trennfaktoren gefunden, die zum Teil denen einer wirksamen fraktionierten Kristallisation gleichkommen. Ein Vergleich der unter vereinfachenden Annahmen vorausgerechneten Trenneffekte mit den gefundenen ergab eine hinsichtlich des allgemeinen Verlaufs der Kurven befriedigende Übereinstimmung. Im einzelnen waren aber die gemessenen Trenneffekte meist geringer als die theoretisch abgeleiteten.

Eine Reihe von Arbeiten aus NODDACKS letzten Lebensjahren befaßt sich mit dem Studium der Faktoren, die für die Trennung der Seltenerden durch *Ionenaustauscher* unter Verwendung von Komplexbildnern maßgebend sind. An einem speziellen Beispiel zeigte er, daß sich dabei verschiedene Effekte überlagern. Einerseits spielt eine Rolle die Affinität der Ionen zum Austauscher, die mit steigendem Ionenradius zunimmt, und andererseits die mit steigendem Ionenradius abnehmende Stabilität der mit den Erden gebildeten Komplexe. Die Rolle des Austauschers bei der Trennung besteht nach NODDACK im wesentlichen darin, daß er die Ionen der Erden dauernd aus den Komplexen „herausfängt“. Auch wenn die Affinitäten der Seltenerden zu dem Austauscher nicht verschieden wären, wäre eine Trennung bei unterschiedlicher Komplexstabilität durchführbar. Auf Grund der bei diesen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse wurde dann von NODDACK ein vereinfachtes Verfahren zur Darstellung reiner Yttererden aus Gadolinit in technischem Maßstabe entwickelt, das sich inzwischen schon als sehr brauchbar erwiesen hat.

Weiterhin wurden die Möglichkeiten zur Darstellung der *Metalle* aus den Verbindungen der Seltenerden untersucht und verbessert. Bei der Darstellung von Amalgamen der Seltenerdmetalle durch Elektrolyse ließen sich zwar Erhöhungen ihrer Konzentrationen gegenüber den von früheren Forschern erhaltenen erreichen; jedoch erwies sich das Verfahren als praktisch wenig geeignet. Eine einfache und schnelle Methode zur Darstellung von Seltenerdmetallen ließ sich aber auf die Beobachtung gründen, daß sich die Reduktion zu den Metallen besonders gut mit *metallischem Lithium* durchführen läßt.

#### 4. Beiträge zur analytischen Chemie

Für den Nachweis des Rheniums hatte sich NODDACK des *charakteristischen Röntgenemissionsspektrums* bedient. Dies war der gegebene Weg, ein Element nachzuweisen, über dessen Eigenschaften und chemisches Verhalten zunächst noch nichts Sicheres bekannt war. NODDACK erkannte aber bald, daß die Röntgenspektrographie sich darüber hinaus ganz allgemein in der analytischen Chemie als ein wertvolles Hilfsmittel verwenden läßt. Erstmalig weist er hierauf in einer „*Reine Metalle*“ betitelten Arbeit aus dem Jahre 1931 hin. Ausführlicher belegt er es in einer in dem

folgenden Jahre erschienenen Arbeit: „*Die Anwendung der Röntgenspektroskopie zur Analyse von Erzen und Hüttenprodukten*“. Von den darin gebrachten Beispielen für die nutzbringende Anwendbarkeit der Methode seien die folgenden angeführt:

Ein Gußfabrikat zeigte von einer bestimmten Zeit an Sprödigkeit, obgleich immer der gleiche Herstellungsgang befolgt wurde. Die chemische Analyse hatte keinerlei Veränderung der Zusammensetzung ergeben. Das Röntgenspektrogramm zeigte, daß die spröden Teile einen merklichen Gehalt an Germanium hatten, der in den früheren fehlte.

In einem Schlamm, der bei einem technischen Prozeß entstand und bis dahin als unbrauchbar fortgeworfen wurde, zeigte das Röntgenspektrogramm das seltene Element Gallium. Dieses konnte dann aus dem Schlamm technisch dargestellt werden.

In einem aus technischen Rückständen dargestellten Präparat war spurenweise Rhenium gefunden worden. Die technischen Rückstände, die als Material für die Darstellung des Präparates gedient hatten, enthielten das dem Rhenium ähnliche Molybdän. Nachdem dieses chemisch daraus abgetrennt war, ergab seine röntgenspektrographische Untersuchung, daß es verhältnismäßig stark rheniumhaltig war. Auf diesen Befund hin konnte 1930 von den Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall die technische Fabrikation des Rheniums aufgenommen werden.

Bei Teilen eines antiken Schmuckes war der Verdacht aufgetaucht, daß eine Fälschung vorlag. Die mit Bruchteilen von Milligramm vorgenommenen röntgenspektrographischen Untersuchungen ergaben, daß verschiedene kleine Verunreinigungen, die man früher nicht aus dem Edelmetall entfernen konnte, in allen Teilen des Schmuckes in gleicher Menge vorhanden waren. Alle Teile entstammten also derselben Epoche.

Weitere Beispiele für die nutzbringende Anwendung der Röntgenspektrographie in der chemischen Analyse brachte NODDACK in einer Arbeit aus dem Jahre 1933. Darin finden sich auch nähere Angaben über die speziell beim analytischen Arbeiten anzuwendende Art der Ausführung und die Grenzen der Empfindlichkeit. Im allgemeinen liegt die kleinste röntgenspektrographisch nachweisbare Menge bei  $10^{-7}$  bis  $10^{-9}$  g. Die Röntgenspektrographie „gibt dem Chemiker .... einen ausgezeichneten Anhalt über die vorhandenen Schwermetalle und über ihre ungefähre Konzentration. Sie ersetzt daher die qualitative Analyse zum Teil und erleichtert die quantitative außerordentlich; denn die Konzentrationsschätzungen auf dem Spektrogramm gestatten eine bessere Auswahl der chemischen Trennungsv erfahren. Untersucht man weiterhin die einzelnen Produkte der Analyse, wie Niederschläge, Rückstände und Salze, röntgenspektroskopisch, so kann man leicht die bekannten chemischen Methoden auf ihre Brauchbarkeit kontrollieren, man kann neue Verfahren probieren und findet häufig im Gang der Analyse Elemente, die man in der Substanz nicht erwartete. Die Arbeitsgeschwindigkeit steigt bei erhöhter Sicherheit außerordentlich. So konnten im Chemischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in vier Jahren etwa 1800 Mineralien und Erze mit Hilfe dieser kombinierten Analyse von zwei Chemikern untersucht werden, wobei oft Beimengungen erfaßt wurden, die weniger als  $10^{-6}$  der Minerale betragen“.

In Zusammenhang mit diesen Untersuchungen über die Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenemissionsspektalanalyse in der analytischen Chemie steht eine bemerkenswerte Arbeit aus dem Jahre 1934, in der NODDACK die Frage behandelt, wie und mit

welcher Zuverlässigkeit auf Grund von chemischen Analysen die *Herkunft* irgendeines Stoffes bestimmt werden kann. Dies ist für verschiedene Wissensgebiete von Bedeutung, z. B. für die Erweiterung unserer Kenntnisse von dem Alter, der Ausdehnung und der Höhe früherer Kulturen und von den Handelswegen und dem Verkehr in vergangenen Epochen der Menschheitsgeschichte. Er zeigte, daß durch Ermittlung der in den Stoffen spurenweise enthaltenen Beimengungen und ihrer Konzentrationsfolge sich Fragen lösen lassen. Man braucht hierfür aber nicht nur besonders empfindliche analytische Methoden, sondern muß in den meisten Fällen zudem vorher die gesuchten Stoffe durch chemische oder physikalische Anreicherungsverfahren so weit konzentrieren, daß sie analytisch nachweisbar und mengenmäßig bestimmbar sind. Durch eine solche Anreicherung läßt sich die Empfindlichkeit des Nachweises so weit steigern, daß sich u. U. noch Gehalte der Ausgangssubstanz an bestimmten Beimengungen feststellen lassen, die nicht mehr als den milliardsten Teil eines Gewichtsprozents betragen. Auf diese Weise läßt sich z. B. leicht entscheiden, ob eine bestimmte Eisenprobe irdischen oder meteoritischen Ursprungs ist. Bei der Untersuchung norddeutscher prähistorischer Funde von Kupfer und Bronze ergab sich, daß diese aus mindestens drei verschiedenen Quellen stammten: aus dem Harz, aus der Steiermark und noch von einer anderen Stelle, möglicherweise Thrazien. Bei modernen Eisen- und Stahlsorten ließ die Bestimmung der Verunreinigungen erkennen, ob sie in deutschen oder in englischen Hochöfen erschmolzen waren. An Aschen von Asphalten war deutlich feststellbar, ob diese orientalischer oder amerikanischer Herkunft waren. Auch die Rohstoffe, die für die fabrikatorische Darstellung anorganischer und organischer Chemikalien benutzt worden sind, lassen sich meist auf Grund der minimalen Beimengungen, die in diesen Chemikalien enthalten sind, bestimmen. Es gilt dies selbst dann, wenn die Fertigwaren weitgehend gereinigt sind und sogar, wenn der Rohstoff nur zur Reaktion, beispielsweise als Katalysator, benutzt wurde und in dem Endprodukt gar nicht mehr vorhanden sein soll. Bei besonders reinem Platin, das mit einem Reinheitsgrad von 99.99 % oder sogar 99.999 % in den Handel kommt, läßt sich dadurch, daß man die minimalen darin vorhandenen Verunreinigungen anreichert, feststellen, ob bei seiner Darstellung von russischen, südafrikanischen oder kanadischen Erzen ausgegangen wurde, ob zum Schmelzen Kalk- oder Zirkon- oder Magnesiagefäße benutzt wurden und aus welchen Fabriken diese Gefäße stammten.

In einer späteren Arbeit hat NODDACK ein Verfahren angegeben, das in einfacher Weise und mit tragbarem Zeitaufwand die genaue Bestimmung geringer Magnesiummengen (0.1—0.005 %) in Nickellegierungen gestattet. Dies ist für die Verwendung des Nickels für die Oxidkathoden von Verstärkerröhren von Bedeutung. Nach NODDACKS Arbeitsvorschrift werden das Nickel und die begleitenden Schwermetalle als Diäthylthiocarbamate mit Chloroform ausgeschüttelt; anschließend wird das Magnesium kolorimetrisch mit Titangelb bestimmt.

In einer 1958 veröffentlichten Arbeit wird eine neue Methode zum Nachweis kleinster Schwefelmengen in Metallen, Erzen und anderen Stoffen angegeben. Nach ihr wird der Schwefel in Form von  $\text{BaSO}_4$  mit Trägersubstanzen abgetrennt, über  $\text{BaS}$  in  $\text{H}_2\text{S}$  übergeführt und auf einem kleinen Papierfilter als  $\text{Ag}_2\text{S}$  adsorptiv gebunden, dessen Menge aus der Bräunung oder Schwärzung des Papiers kolorimetrisch be-

stimmt wird. Auf diese Weise konnten noch  $10^{-4}$  mg Schwefel mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  bestimmt werden. Eine bedeutende Steigerung der Empfindlichkeit des Nachweises ließ sich durch einen photographischen Entwicklungsprozeß erreichen. Dabei wurde so verfahren, daß man das Papierfilter mit einer dünnen Schicht von AgBr bedeckte und den Schwefelwasserstoff unmittelbar auf dieses einwirken ließ. Danach wurde in der üblichen Weise photographisch entwickelt und fixiert und dann die Schwärzung gemessen. So ließ sich, je nach der Größe des Filters, eine Empfindlichkeit zwischen  $2 \cdot 10^{-10}$  und  $1 \cdot 10^{-11}$  erreichen. Diese ist so groß, daß sie bei der BaSO<sub>4</sub>-Fällung nicht mehr ausgenutzt werden kann; der Schwefelwasserstoff muß dann also unmittelbar aus der Analysensubstanz entwickelt werden.

Im Anschluß an von G.-M. SCHWAB 1937–1940 ausgeführte Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Chromatographie in der anorganischen Analyse für den Nachweis und die Trennung von in wässrigen Elektrolytlösungen vorliegenden Metallkationen prüfte NODDACK, wie deren Verhalten von der Beschaffenheit des zu ihrer Adsorption verwendeten Aluminiumoxids und von der Durchflußgeschwindigkeit der Lösungen abhängig ist und wie die für die Trennung maßgebenden Vorgänge durch die Ionenradien, die Ladungen der Ionen, die Ionenpotentiale, die Hydratation und die Diffusionskoeffizienten der Ionen und durch die Hydrolyse der Salze beeinflusst werden. Auch für die zu beobachtende Verbesserung der Trennschärfe durch Zusatz von Alkalisalzen wird eine Erklärung gebracht.

### 5. Arbeiten aus verschiedenen Gebieten

Zwei Arbeiten aus den Jahren 1953 und 1956 behandeln den zeitlichen Verlauf des Druckes bei Verpuffungen und Detonationen. Die Messung des Druckverlaufs erfolgt nach einem neuartigen Verfahren, und aus den Meßdaten werden Schlüsse auf die Explosionstemperatur und auf die Druck- und Arbeitsausbeute gezogen. Ferner wird die Abhängigkeit des Stoßdruckes von der Entfernung zwischen Explosivstoff und Aufnahmegerät untersucht und der Detonationsdruck an der Oberfläche des Sprengstoffes berechnet.

In seinen letzten Lebensjahren nahm NODDACK auch Untersuchungen über die *elektrische Leitfähigkeit von Oxiden*, insbesondere von Oxiden der Seltenerdmetalle, in Angriff. Sie sollten die Frage klären, ob bei diesen Oxiden elektrolytische Stromleitung erfolgt, die zu einer einfachen Darstellungsmöglichkeit für die Seltenerdmetalle hätte führen können. Hinweise auf eine mit dem Stromdurchgang verbundene Zersetzung wurden jedoch nicht gefunden; vielmehr deuten die Messungen darauf hin, daß in dem untersuchten Temperaturgebiet (600–1300° C) nur elektronische Leitung vorliegt. In Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurden auch Beobachtungen über die Reduktion von Oxiden der Seltenerdmetalle durch atomaren Wasserstoff ausgeführt, da auch eine Reduktion auf diesem Wege die Möglichkeit zur Darstellung der Erdmetalle, wenigstens in kleinen Mengen, geboten hätte.

Auf dem XIII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in Stockholm, 1953, konnte NODDACK über eine photochemische Methode berichten, mittels derer es ihm gelungen war, die drei in den Zapfen der Netzhaut des Auges vorhandenen *Farbstoffe*, deren Vorhandensein man schon lange postuliert hatte,

nicht nur mit Sicherheit nachzuweisen, sondern auch ihre spektralen Absorptionskurven aufzunehmen. Eine genaue Beschreibung der Methode und ihrer Ergebnisse wurde von ihm zwei Jahre später veröffentlicht.

Die Arbeiten NODDACKS zeugen von seinem Ideenreichtum, von der Originalität, der Klarheit und Folgerichtigkeit seines Denkens und von seiner hochentwickelten Experimentierkunst. Aus ihnen spricht ein ungemein großer Fleiß und eine immense Arbeitskraft. Nur hierdurch wurde es ihm möglich, die zahlreichen und umfassenden Untersuchungen durchzuführen, die sein wissenschaftliches Lebenswerk kennzeichnen. Im Verhältnis zu der Fülle und Breite der Probleme, die er in Angriff nahm, stand ihm, bedingt durch äußere Umstände, die in der Ungunst der Zeitläufe begründet waren, fast Zeit seines Lebens nur eine recht beschränkte Anzahl von Mitarbeitern zur Verfügung. Er hat auf die Lösung manches Problems, das er als wichtig erkannt, für dessen Bearbeitung er die Grundlagen geschaffen und dessen experimentelle Prüfung er in Aussicht genommen hatte, verzichten müssen, weil ihm die hierfür erforderliche Anzahl von Mitarbeitern fehlte. Um so bedeutsamer ist es für ihn gewesen, daß er sich fast vom Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn an bis an sein Lebensende der unermüdlichen und aufopferungsvollen Mitarbeit seiner Gattin Ida erfreuen konnte. Einen Großteil seiner Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen und allgemeinen Chemie und fast alle geochemischen Arbeiten hat sie gemeinsam mit ihm durchgeführt und veröffentlicht. An der Bereicherung, die die Wissenschaft durch die Arbeiten NODDACKS erfahren hat, ist sie maßgeblich beteiligt. Wenn wir als Fachgenossen den Dank und die Anerkennung zum Ausdruck bringen, die unsere Wissenschaft WALTER NODDACK schuldet, darf nicht versäumt werden, zusammen mit ihm auch IDA NODDACK-TACKE zu nennen.

Hamburg, im März 1963

*Heinrich Remy*

## SCHRIFTENVERZEICHNIS

- 1920 1. W. NERNST, Zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen [Nach Versuchen von W. Noddack], *Physik. Z.* **21**, 602 [1920].
- 1921 2. W. NODDACK, Neue Anwendungen des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **27**, 359 [1921].
3. J. EGGERT und W. NODDACK, Über die Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an der photographischen Trockenplatte, *S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl.* **1921**, 631.
4. J. EGGERT und W. NODDACK, Anwendung der Quantentheorie auf die photographische Trockenplatte, *Physik. Z.* **22**, 673 [1921].
- 1922 5. W. NODDACK, F. STREUBER und H. SCHEFFERS, Unterschreitung des Schwellenwertes photographischer Platten durch Kornzählung, *S.-B. preuß. Akad. Wiss. physik.-math. Kl.* **1922**, 210.
- 1923 6. W. NERNST und W. NODDACK, Zur Theorie photochemischer Vorgänge. *S.-B. preuß. Akad. Wiss. physik.-math. Kl.* **1923**, 110.
7. J. EGGERT und W. NODDACK, Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten, II., *S.-B. preuß. Akad. Wiss. physik.-math. Kl.* **1923**, 116.
8. J. EGGERT und W. NODDACK, Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Halogensilberemulsionen, *Physik. Z.* **24**, 488 [1923].
9. J. EGGERT und W. NODDACK, Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten, *Z. Physik* **20**, 299 [1923].
- 1924 10. J. EGGERT und W. NODDACK, Berichtigung zu der Arbeit: Zur Prüfung des Äquivalentgesetzes an Trockenplatten, *Z. Physik* **21**, 264 [1924].
- 1925 11. J. EGGERT und W. NODDACK, Zur Prüfung des Quanten-Äquivalentgesetzes an einigen Halogensilberemulsionen, *Z. Physik* **31**, 922 [1925].
12. J. EGGERT und W. NODDACK, Zur Photochemie der Silberverbindungen, *Z. Physik* **31**, 942 [1925].
13. J. EGGERT und W. NODDACK, Zur Photochemie photographischer Schichten, *Z. Physik* **34**, 918 [1925].
14. W. NODDACK, I. TACKE und O. BERG, Zwei neue Elemente der Mangangruppe, *S.-B. preuß. Akad. Wiss. physik.-math. Kl.* **1925**, 400.
15. W. NODDACK, I. TACKE und O. BERG, Die Ekamangane, *Naturwissenschaften* **13**, 567 [1925].
16. W. NODDACK und I. TACKE, Zur Auffindung der Elemente Masurium und Rhenium, *Metallbörse* **15**, 1597 [1925].
17. W. NODDACK und I. TACKE, Zur Auffindung der neuen Elemente Masurium und Rhenium, *Forsch. u. Fortschr.* **1**, 4 [1925].
- 1926 18. W. NODDACK und I. TACKE, Über das Element 61, *Metallbörse* **16**, 985 [1926].
19. W. NODDACK und I. NODDACK, Neuere Untersuchungen über die Elemente Masurium und Rhenium, *Metallbörse* **16**, 2129 [1926].
20. W. NODDACK und I. NODDACK, Recent Investigations of the Elements Masurium and Rhenium, *Continental Metallurg. and Chemical Engineering* **1926**, 109.
21. W. NODDACK und I. NODDACK, Über die Elemente Masurium und Rhenium. Kritische Betrachtung einiger neuer Untersuchungen, *Metallbörse* **16**, 2633 [1926].
- 1927 22. I. NODDACK und W. NODDACK, Darstellung und einige chemische Eigenschaften des Rheniums, *Z. physik. Chem.* **125**, 264 [1927].
23. I. NODDACK und W. NODDACK, Das Rhenium, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **VI**, 333 [1927].
24. W. NODDACK und I. NODDACK, Die Reindarstellung des Rheniums, *Forsch. u. Fortschr.* **2**, 36 [1927].
25. W. NODDACK und I. NODDACK, Über den Nachweis der Ekamangane, *Z. angew. Chem.* **40**, 250 [1927].

26. J. EGGERT und W. NODDACK, Quantentheorie und Photographie, *Naturwissenschaften* **15**, 57 [1927].
27. J. EGGERT und W. NODDACK, Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid, *Z. Physik* **43**, 222 [1927].
28. J. EGGERT und W. NODDACK, Berichtigung zu der Arbeit: Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid, *Z. Physik* **44**, 155 [1927].
- 1928 29. J. EGGERT und W. NODDACK, Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid, *Z. Physik* **51**, 796 [1928].
30. J. EGGERT und W. NODDACK, On Secondary Processes in the Action of Light on Silver Halides, *Proc. of the 7. Internat. Congress of Photogr.* **1928**, 34.
31. W. NODDACK, Die Natur des Lichtes, in E. GERECKE, *Handbuch d. physikal. Optik*, Bd. II, S. 1014 Verlag J. Ambr. Barth, Leipzig 1928.
32. W. NODDACK, Über die Anwendung der Edelmetalle in der Photochemie, *Metallwirtschaft* **7**, 477 [1928].
33. W. NODDACK, Beiträge zur Chemie des Rheniums, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **34**, 627 [1928].
34. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Sauerstoffverbindungen des Rheniums, *Naturwissenschaften* **17**, 93 [1928].
35. W. NODDACK und J. EGGERT, Die Sekundärercheinungen bei der Wirkung des Lichtes auf Silberhaloidsalze, *Sci. Ind. photogr.* **8**, 155 [1928].
- 1929 36. W. NODDACK und I. NODDACK, Neuere Untersuchungen über die Eigenschaften des Rheniums, *Forsch. u. Fortschr.* **5**, 3 [1929].
37. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Sauerstoffverbindungen des Rheniums, *Z. anorg. allg. Chem.* **181**, 1 [1929].
38. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Herstellung von einem Gramm Rhenium, *Z. anorg. allg. Chem.* **183**, 353 [1929].
39. J. EGGERT und W. NODDACK, Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Platten, *Z. Physik* **58**, 861 [1929].
- 1930 40. I. NODDACK und W. NODDACK, Der Werdegang des Rheniums, *Metallbörse* **23**, 621 [1930].
41. I. NODDACK und W. NODDACK, Das Element Rhenium, *Deutsche Forschung* **1930**, 104.
42. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Häufigkeit der chemischen Elemente, *Naturwissenschaften* **18**, 757 [1930].
- 1931 43. W. NODDACK, Fortschritte in der Darstellung und Anwendung einiger seltener Elemente, *Metallbörse* **21**, 603 und 651 [1931].
44. I. NODDACK und W. NODDACK, Zur Kenntnis des Rheniums, *Z. angew. Chem.* **44**, 215 [1931].
45. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Geochemie des Rheniums, *Z. physik. Chem., Abt. A* **154**, 207 [1931].
46. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Häufigkeit der Platinmetalle in der Erdrinde, *Z. physik. Chem., Bodenst.-Festband*, S. 890 [1931].
47. W. NODDACK, Reine Metalle, *Metallwirtschaft* **10**, 674 [1931].
- 1932 48. W. NODDACK, Die Anwendung der Röntgenspektroskopie zur Analyse von Erzen und Hüttenprodukten, *Metall u. Erz* **29**, 67 [1932].
49. I. NODDACK und W. NODDACK, Das Element Rhenium, *Chem. J. Ser. G. Fortschr. Chem. russ.* **1**, 692 [1932]; *C.* **1933** II, 2965.
- 1933 50. I. NODDACK und W. NODDACK, *Das Rhenium*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1933.
51. W. NODDACK, Die Anwendung der Röntgenspektroskopie in der chemischen Analyse, *Ergebn. techn. Röntgenkunde* **3**, 67 [1933].
52. I. NODDACK und W. NODDACK, Sauerstoff- und Halogenverbindungen des Rheniums, *Z. anorg. allg. Chem.* **215**, 129 [1933].

53. W. NODDACK, Photochemie, in GEIGER und SCHEEL, Handbuch d. Physik, Bd. XXIII, 1. Teil S. 323, Verlag Julius Springer, Berlin 1933.
- 1934 54. I. NODDACK und W. NODDACK, Herkunftsuntersuchungen, Angew. Chem. 47, 637 [1934].
55. I. NODDACK und W. NODDACK, Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente, Svensk kem. Tidskr. XLVI, 173 [1934].
56. W. NODDACK, Die Weltallshäufigkeit der chemischen Elemente, IX. Internat. Congress of Pure and Appl. Chem., Madrid, Bd. III, 1 [1934].
- 1936 57. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdrinde, Angew. Chem. 49, 1 [1936].
58. W. NODDACK und I. NODDACK, Aufgaben und Ziele der Geochemie, Freiburger Wissenschaftl. Gesellschaft, Heft 26, Verlag Hans Ferdinand Schulz, Freiburg 1937.
59. W. NODDACK, Über den Ausbau des periodischen Systems, Trav. Congr. jubil. Mendéléev, Acad. Sci. URSS 1937, 53 [deutsch und russisch].
60. W. NODDACK und J. KOMOR, Über die Ausnutzung des Sonnenlichtes beim Wachstum der grünen Pflanzen unter natürlichen Bedingungen, Angew. Chem. 50, 271 [1937].
61. W. NODDACK, Der Kohlenstoff im Haushalt der Natur, Angew. Chem. 50, 505 [1937].
62. W. NODDACK und A. BRUKL, Die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden, Angew. Chem. 50, 362 [1937].
63. L. HOLLECK und W. NODDACK, Eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen zweiwertiger Erden, Angew. Chem. 50, 819 [1937].
- 1938 64. W. NODDACK und I. NODDACK, Wilhelm Feits Verdienste um die Darstellung seltener Elemente; Kali, verwandte Salze Erdöl 32, 149 [1938].
65. W. NODDACK und A. BRUKL, Zur Klemmschen Systematik der seltenen Erden, Angew. Chem. 51, 576 [1938].
66. W. NODDACK und A. BRUKL, Schlußwort zu der Diskussion, Angew. Chem. 51, 581 [1938].
67. W. NODDACK und H. J. EICHHOFF, Untersuchungen über den Mechanismus der Kohlensäureassimilation, Atti Congr. int. Chim., X. Congr., Roma 4, 427 [1938].
- 1939 68. I. NODDACK und W. NODDACK, Die Häufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren, Ark. Zoologi Stockholm, Bd. 32 A, Nr. 4, 1 [1939].
69. W. NODDACK, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen, I., Z. physik. Chem., Abt. A 185, 207 [1939].
70. W. NODDACK und H. J. EICHHOFF, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen, II., Z. physik. Chem., Abt. A 185, 222 [1939].
71. W. NODDACK und H. J. EICHHOFF, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen, III., Z. physik. Chem., Abt. A 185, 241 [1939].
- 1940 72. W. NODDACK und CHL. KOPP, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen, IV., Z. physik. Chem., Abt. A 187, 79 [1940].
73. W. NODDACK, I. NODDACK und U. BOHNSTEDT, Die Teilungskoeffizienten der Schwermetalle zwischen Eisensulfid und Eisen, I., Z. anorg. allg. Chem. 244, 252 [1940].
- 1951 74. W. NODDACK und I. NODDACK, Das Rhenium und seine heutigen Anwendungen in der Technik, Werkstoffe u. Korrosion 2, 296 [1951].
- 1952 75. W. NODDACK, G. ECKERT und H. MEIER, Über den Mechanismus der photo-graphischen Sensibilisierung, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 735 [1952].
76. W. NODDACK und E. WICHT, Eine neue Methode zur Trennung der seltenen Erden, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 893 [1952].



- 1953 77. W. NODDACK und E. GROSCH, Energiemessungen bei Explosionen von Initialsprengstoffen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 632 [1953].  
78. W. NODDACK und H. MEIER, Über den Sperrschichtphotoeffekt an Sensibilisatorfarbstoffen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 691 [1953].  
79. W. NODDACK und G. ECKERT, Über die Energiebilanz der Bromsilberphotolyse, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 696 [1953].  
80. W. NODDACK, Über die Farbstoffe des menschlichen Auges, Abstr. Pap., XIIth int. Congr. pure appl. Chem., Stockholm, Upsala **1953**, 185.
- 1954 81. W. NODDACK und G. ZEITLER, Altersbestimmungen an Graniten des Fichtelgebirges nach der Argonmethode, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 643 [1954].  
82. W. NODDACK und E. BANKMANN, Über die Chromatographie von Schwermetallkationen an Aluminiumoxyd, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 725 [1954].
- 1955 83. W. NODDACK und K. WRABETZ, Über das elektrochemische Verhalten einiger Schwermetallsulfide, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 96 [1955].  
84. W. NODDACK, K. WRABETZ und W. HERBST, Die elektrochemische Spannungsreihe der Sulfide, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 752 [1955].  
85. W. NODDACK und H. JARCZYK, Der Nachweis der Farbstoffe im lebenden menschlichen Auge, Farbe **4**, 59 [1955].  
86. W. NODDACK, G. ECKERT und K. RIEDEL, Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden, Z. analyt. Chem. **147**, 417 [1955].
- 1956 87. W. NODDACK und E. GROSCH, Messungen von Explosionsdrucken an Initialsprengstoffen, Explosivstoffe **4**, 69 [1956].  
88. W. NODDACK und G. ZEITLER, Über die Diffusion von Argon in Kalifeldspäten, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1192 [1956].  
89. W. NODDACK und R. JACOBI, Thermische Untersuchungen an isotropisierten Mineralien, Z. anorg. allg. Chem. **284**, 208 [1956].  
90. W. NODDACK, H. SCHALLER und W. HECKER, Über den Einfluß einiger physikalischer Faktoren auf die Verteilung des latenten Bildes, Internat. Konferenz f. wissenschaftl. Photographie Köln 1956.
- 1957 91. W. NODDACK und G. OERTEL, Über die Austauschgleichgewichte zwischen Seltenerden-Komplexen der Nitrilotriessigsäure und Ionenaustauscher Dowex 50 im  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ - und  $\text{Na}^+$ -Stadium, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1216 [1957].
- 1958 92. W. NODDACK, I. NODDACK und E. WICHT, Zur Trennung der Seltenen Erden im inhomogenen Magnetfeld, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 77 [1958].  
93. W. NODDACK, Über die Eignung von Austauschern zur technischen Trennung Seltener Erden, Chem. Techn. [Weimar] **10**, 586 [1958].  
94. W. NODDACK und I. NODDACK, Über den Nachweis von Schwefelspuren, J. prakt. Chem. [4] **5**, 274 [1958].
- 1959 95. W. NODDACK, Technische Trennung und Reindarstellung der Yttererden, VIII. Mendelejeff-Kongreß in Moskau 1959.  
96. W. NODDACK und H. WALCH, Über die elektrische Leitfähigkeit von Oxyden, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 269 [1959].  
97. W. NODDACK, H. WALCH und W. DOBNER, Leitfähigkeitsmessungen an Oxyden der Seltenen Erden, I., Z. physik. Chem. **211**, 180 [1959].  
98. W. NODDACK und H. WALCH, Über einige Eigenschaften der Oxyde der Seltenen Erden, II., Z. physik. Chem. **211**, 194 [1959].  
99. W. NODDACK, H. MEIER und A. HAUS, Über lichtelektrische Untersuchungen an Triphenylmethanfarbstoffen, Z. physik. Chem. [N. F.] **20**, 233 [1959].  
100. W. NODDACK, H. MEIER und A. HAUS, Über die Quantenausbeute des inneren Photoeffekts organischer Farbstoffe, Z. physik. Chem. **212**, 55 [1959].

101. W. NODDACK und H. MEIER, Zum Problem der Energieübertragung bei der photographischen Sensibilisierung, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 971 [1959].
- 1960 102. W. NODDACK, G. ZEITLER und P. MENGE, Altersbestimmungen an Gneisen des Simponmassivs, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1033 [1960].
- 1962 103. W. NODDACK und H. O. WOLF, Darstellung von Metallen der Yttererden, Z. anorg. allg. Chem. **316**, 282 [1962].
104. W. NODDACK und G. OERTEL, Über die Trennung der Seltenen Erden mit Ionenaustauschern, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 122 [1962].
- 1963 105. W. NODDACK und J. WOLDT, Über die Trennung und Reindarstellung der Yttererden an Ionenaustauschern mit Hilfe einer „Zwei-Stufen-Trennmethode“, Z. anorg. allg. Chem. [z. Zt. im Druck].
106. W. NODDACK und W. KORNELI, Über den Einfluß der Acidität des Elutionsmittels auf die Trennung der Yttererden an Ionenaustauschern, Z. anorg. allg. Chem. [z. Zt. im Druck].
107. W. NODDACK und E. ZIMMERHACKL, Über den Einfluß einiger Metallionen auf die Trennung der Seltenen Erden nach der Ionenaustauschmethode [z. Zt. im Druck].
108. W. NODDACK, E. PFEIL und S. SANIR, Versuche zur papierchromatographischen Trennung der Platinmetalle, Z. anorg. allg. Chem. [z. Zt. im Druck].
109. W. NODDACK und W. HECKER, Entstehung und Verteilung des latenten Bildes bei Druckeinwirkung und Konvertierung der Schicht, Z. wiss. Photogr., Photo-physik Photochem. [z. Zt. im Druck].