

## Richard Lorenz und sein Werk

VON W. FRAENKEL UND E. HEYMANN

Mit RICHARD LORENZ, der am 23. Juni 1929 die Augen geschlossen hat, ist wieder einer der Männer dahingegangen, die nicht nur die Entwicklung der physikalischen Chemie von ihren Anfängen an mitschaffend erlebt haben, sondern die auch als Pioniere dieser Wissenschaft sich die größten Verdienste um ihren Aufbau erworben haben.

Erstrecken sich auch die etwa 250 Veröffentlichungen, die zum größten Teil in dieser Zeitschrift erschienen sind, auf fast alle Gebiete der physikalischen Chemie, die geschmolzenen Salze waren doch das ureigenste Forschungsgebiet von RICHARD LORENZ. Hier entwickelte er die Methodik der Untersuchung am originellsten, hier werden am systematischsten die Einzelheiten gesammelt, alle Teilgebiete bearbeitet, und zu den geschmolzenen Salzen kehrt er auch immer wieder zurück, wie oft und wie intensiv ihn auch andere Probleme interessieren und fesseln.

In Jena bei GEUTHER promovierte LORENZ mit einer Arbeit über die Valenz des Bors, also über ein anorganisches Thema. Bei den vorangegangenen Studien, namentlich in Wien — er wurde dort 1863 geboren — hatte er zeitweilig sich der Medizin und wohl speziell der physiologischen Chemie zuwenden wollen, und diese Absicht trat noch einmal stärker zutage, als er nach der Promotion als Assistent nach Rostock ging. Aber es blieb bei einer Arbeit auf diesem Gebiete, die 1890 erschien und die Verbindung des Glutins mit Metaphosphorsäure behandelt.

Mit der bald darauf erfolgten Übersiedlung nach Göttingen sind die letzten Zweifel behoben, LORENZ kehrt zur reinen Chemie zurück und arbeitet in der Folgezeit als Assistent von WALLACH wieder auf anorganischem Gebiete. Ja es sind sogar technische Probleme, und zwar solche metallurgischer Art, die ihn beschäftigen. So arbeitet er z. B. ein Verfahren aus zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl, das darauf beruht, daß man Stahlspäne bei so hohen Temperaturen, wie damals bei Anwendung eines Gasverbrennungsofens möglich war,

im Sauerstoffstrom verbrennt und die gebildete Kohlensäure auffängt. Bekanntlich ist dieses Verfahren mit kleinen Änderungen viel später auch zur Verwendung im Eisenhüttenlaboratorium gekommen, ohne daß allerdings bekannt geworden ist, daß die ursprüngliche Idee von LORENZ stammte. Daß man heute zu dieser Arbeit einen elektrischen Ofen benutzt, ist selbstverständlich.

Die Göttinger Zeit war für ihn, wie für so viele, bestimmend. Man vergegenwärtige sich, wie es damals in der dortigen Chemie aussah. Neben WALLACH im chemischen Institut, dem LORENZ stets größte Verehrung entgegengebracht hat, war seit 1890 auch NERNST dort, erst noch als Assistent im physikalischen Institut, bald aber im eigenen, neu gegründeten Institut für physikalische Chemie. Die erste Auflage des berühmten NERNST'schen Lehrbuches entstand damals; mit SCHÖNFLIES wurde aus der Erkenntnis, daß der Chemiker auch die Grundlagen der höheren Mathematik beherrschen müsse, die Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften geschrieben.

LORENZ erzählte gern von diesen Zeiten, vom anregenden Verkehr mit den Kollegen in der berühmten Tafelrunde im Bären, auch wie er, der der physikalischen Chemie erst als schon ausgebildeter Chemiker gewonnen wurde, bei der Abfassung des NERNST-SCHÖNFLIES dem Physiker und Mathematiker die Einstellung des Chemikers gewissermaßen als Versuchsobjekt vermittelte.

Die starke Suggestivkraft, die fruchtbare Gedanken und die diesen schnell und reich beschiedenen Erfolge auf Menschen lebhaften und dem Neuen erschlossenen Geistes ausüben, mußten auf RICHARD LORENZ besonders wirken, der nie zu denen gehört hat, die sich im sicheren Besitze des Errungenen befriedigt fühlen und dem Neuen, weil es neue Arbeit und geistige Umstellung erfordert, ablehnend gegenüberstehen.

So vollzieht sich bei ihm der Übergang von der reinen zur physikalischen Chemie und zunächst speziell zur Elektrochemie, allmählich, aber ganz folgerichtig, innerlich erkennbar an seinen Arbeiten und der Art, wie sie ausgeführt werden, und äußerlich sich schließlich dokumentierend in seinem Übertritt ins NERNST'sche Institut.

Mit 30 Jahren ist das Gebiet gefunden, dem seine Lebensarbeit galt, das Studium der geschmolzenen Salze.

Im Jahre 1895 erscheint in dieser Zeitschrift als erste Arbeit auf diesem Gebiete eine Untersuchung, betitelt: „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“.

Diese Arbeit ist aus mehr als einem Grunde interessant. Zunächst ist sie ganz offenbar aus technischen Gesichtspunkten unternommen. LORENZ wollte ein neuartiges metallurgisches Verfahren schaffen. Das nimmt wunder, wenn man bedenkt, daß in späterer Zeit jedenfalls das wissenschaftlich theoretische Problem ihn weitaus am meisten interessiert und der Gedanke an technische Auswertung ganz im Hintergrund stand. Hier wird sogleich ein Patent angemeldet und dieses auch erteilt. Ein Berichterstatter bemerkt, daß der Gelehrte seiner Zeit vorausgeeilt ist — die technischen Schwierigkeiten wären nicht zu überwinden. Ob das richtig ist, erscheint allerdings fraglich; die viel schwierigere Darstellung des Aluminiums auf schmelzfluß-elektrolytischem Wege war ja zu dieser Zeit schon technisch ausgebaut. Jedenfalls kam das vorgeschlagene Verfahren nicht zur technischen Verwendung. Diese Erfahrung mußte LORENZ noch mehrfach im Leben machen. Es war ihm nicht gegeben, die technische Durchführung seiner Ideen mit derselben Energie zu verfolgen, wie die wissenschaftliche Aufklärung des Problems. War die Frage einmal wissenschaftlich erledigt, so verlor sie an Interesse für ihn. blieb ihm so damals, wie auch später, materieller Erfolg versagt, so hatte das doch wieder den Vorteil, daß ihn technische Arbeit nie ernstlich von der reinen Wissenschaft, als dem ihm eigentlich entsprechenden Gebiete, abgelenkt hat.

Wie dem auch sein möge, wichtiger ist, wie die Bearbeitung des Problems angefaßt ist. Der Gedanke war, aus einem Zink-Bleierz die einzelnen Metalle rein abzuscheiden. Der Weg über die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride, die man aus dem Erz durch Laugungsprozesse leicht gewinnen kann, erschien ihm gangbar. Er geht aber nicht vom komplizierten, in der Natur vorliegenden System aus, er baut — ein Musterbeispiel für eine technisch-wissenschaftliche Untersuchung — auf sicherem Fundament von unten auf. Erst studiert er die Elektrolyse der einzelnen reinen Stoffe. Er erkennt und überwindet die Schwierigkeit, reines wasserfreies Zinkchlorid, das er als den hygroskopischsten Körper, der ihm je vorgekommen ist, anspricht, darzustellen und elektrolytisch zu zersetzen. Das gleiche Verfahren beim Bleichlorid bereitet weniger Schwierigkeiten. Er beobachtet, daß unedlere Metalle die edleren aus ihren Salzen im Schmelzfluß in ähnlicher Weise freimachen, wie das bei wäßrigen Lösungen bekannt war. — Schließlich lehrt er, zu komplizierteren Systemen übergehend, wie man in der Tat aus komplexen Erzen die reinen Metalle gewinnen kann. Dabei sind erhebliche experimentelle Schwie-

rigkeiten zu überwinden. Man erinnere sich, daß die Technik des Arbeitens bei hohen Temperaturen noch sehr wenig entwickelt war. Die Messung der Temperaturen macht Schwierigkeiten, die Konstanthaltung ist überhaupt noch nicht möglich. (Die Arbeit ist noch in gasgeheizten Rohren aus schwer schmelzbarem Glas ausgeführt.) LORENZ bevorzugt — auch darin ist er sich treu geblieben — einfache Versuchsanordnungen, die ihm erlauben, den Vorgang mit dem Auge zu verfolgen; man erkennt schon hier die Freude an der Erscheinung selbst, seine Hingabe im Betrachten auch des kleinsten Nebenumstandes und man staunt, wie sich der reine Chemiker schon auf physiko-chemischem Gebiete auskennt. So sammelt LORENZ in dieser ersten Arbeit reichlich Erfahrung in der Behandlung der geschmolzenen Salze, was ihm später sehr zugute kommen sollte. Am bemerkenswertesten aber ist, daß sich hier schon Andeutungen finden über Gleichgewichte, die sich zwischen geschmolzenen Salzen und geschmolzenen Metallen einstellen. Zwar ist das Problem noch nicht in seiner ganzen Bedeutung erkannt, aber an diese Früharbeit schließen doch gradlinig die Forschungen an, die den reifen Gelehrten in seiner letzten Schaffensperiode wieder lebhaft beschäftigt haben und von denen noch zu sprechen sein wird.

Seines Bleibens im physikalisch-chemischen Institut in Göttingen war nicht lange. Man war auf den jungen Forscher aufmerksam geworden, und schon im Jahre 1896 berief das berühmte Eidgenössische Polytechnikum in Zürich, das einen Professor für das Fach der Elektrochemie suchte, LORENZ in die Schweiz, wo er ein Institut für physikalische Chemie gründen sollte.

Die Anregung, die dieser Erfolg gab, die Möglichkeit, im eigenen Institut mit ständig wachsender Zahl von Schülern, die sich um den jungen Meister bald scharten, zu arbeiten und die guten Arbeitsbedingungen, die LORENZ sich dort schaffen konnte und auf die er mit Recht stolz war, wirkten sich bald in einer Fülle von Veröffentlichungen aus, die das ganze Gebiet der Elektrochemie umfaßten. Wir wollen hier nur auf ein paar Untersuchungen eingehen, die uns wichtig und charakteristisch erscheinen. Da sind — um zunächst bei den geschmolzenen Salzen zu bleiben — in erster Linie die durchaus als klassisch zu bezeichnenden Arbeiten zur Verifikation des FARADAY'schen Gesetzes zu nennen. Ob das Gesetz für geschmolzene Salze in gleicher Strenge wie für wäßrige Lösungen galt, war noch nicht bekannt, obgleich FARADAY selbst schon mit geschmolzenen Salzen gearbeitet hatte. Man hätte aus den vorliegenden Beobach-

tungen fast auf das Gegenteil schließen können, denn je nach den Bedingungen, unter denen man geschmolzene Salze elektrolysierte, war die Stromausbeute sehr verschieden ausgefallen, ja bisweilen waren ausgeschiedene Zersetzungsprodukte überhaupt nicht zu beobachten gewesen. Die endgültige Klärung der Frage war also vom theoretischen wie praktischen Standpunkt gleich wichtig. Sie erheischte sorgfältigste experimentelle Arbeit, sie erforderte auch eine Weiterentwicklung der Methodik. Mit Hilfe geschickter Mitarbeiter gelang LORENZ die Lösung des Problems in dem Sinne, daß das FARADAY'sche Gesetz an geschmolzenen Salzen in aller Strenge gilt, wenn man störende Nebenreaktionen auszuschließen vermag. Besonders am Beispiel des Bleichlorids sind diese wichtigen Ergebnisse gewonnen worden.

Mit dieser Erkenntnis wurde nun naturgemäß die Ursache der oft beobachteten scheinbaren Abweichungen aufgedeckt. Daß ein Wassergehalt der Schmelze Störungen hervorruft, hatte LORENZ schon bei seiner ersten Arbeit erkannt. Er hatte auch auf die eigentlich erstaunlichen Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der Entfernung des Wassers aus ziemlich hoch schmelzenden Salzschmelzflüssen entgegenstellen. Aber gerade beim Bleichlorid war eine andere Störungsquelle sehr schön zu beobachten, dank einer geistvollen experimentellen Anordnung, die eine Betrachtung der Schmelze mit dem Auge inmitten eines elektrischen Ofens, der kreuzförmig ausgebildet war, ermöglichte — und das war die Bildung der sogenannten Metallnebel oder, wie LORENZ später sagte, der Pyrosole, einer irgendwie konstituierten Lösung von Metall in der Salzschmelze. Wenn man ein Stückchen Blei vom Schmelzfluß  $327^{\circ}$  unter Bleichlorid vom Schmelzpunkt etwa  $500^{\circ}$  schmilzt, so beobachtet man, namentlich bei etwas stärkerem Erhitzen, daß vom Blei dunkle Nebel ausgestoßen werden, die die ursprünglich hellgelbe und völlig klare Schmelze dunkel und undurchsichtig machen. Bei der Elektrolyse geschmolzenen Bleichlorids kann man diese Erscheinung ebenfalls beobachten; hier zeigt die sorgfältige Verfolgung des Vorganges auch noch, daß um die Anode herum, wo sich das Chlor entwickelt, die Schmelze wieder klar wird. Das Phänomen der Nebelbildung erklärt nun auch, warum unter Umständen weniger Blei sich im regulinischen Zustand findet, als dem FARADAY'schen Gesetz entspricht. Primär wird zwar die richtige Menge abgeschieden, ein Teil „zerstäubt“ aber und gelangt durch Konvektionsströme zur Anode, wo er wieder zu Chlorblei zurückverwandelt wird. Die Erscheinung kann bei höherer Temperatur so

weit gehen, daß man nach dem Versuch überhaupt keinen Bleiregulus findet. Wenn es nun gelingt, die Nebelbildung zu vermeiden, so muß sich dann Blei in von der Theorie geforderter Menge abscheiden. Es glückte, die Nebelbildung zu unterdrücken — durch Zugabe von Alkalichloriden — und in der Tat stieg die Stromausbeute sofort an. Bei sehr sorgfältiger Arbeit, möglichst tiefer Temperatur, geschickter Einkapselung der Elektroden, so daß sich nur in beschränkten Mengen Nebel bilden und diese jedenfalls nicht zur Anode gelangen konnten, wurde so, Schritt für Schritt besser werdend, schließlich eine Ausbeute gefunden, die genau dem FARADAY'schen Gesetz entsprach.

Die Erscheinung der Nebelbildung, die z. B. auch bei dem leicht flüchtigen Cadmium besonders stark beobachtet werden konnte, interessierte LORENZ außerordentlich. Er machte mit HEVESY am Bleinebel Untersuchungen über die Bestimmung der Nebelmenge durch eine Art Titration mit Bleisuperoxyd. Eine größere Anzahl von Arbeiten verfolgten den Zweck, die Natur dieser Nebel aufzuklären.

Wird ein derartiges „Pyrosol“ abgekühlt und erstarren gelassen, so erhält man ein disperses System; im Falle des Cadmiumnebels z. B. ein grobdisperses mit Metallteilchen, die im gewöhnlichen Mikroskop sichtbar sind, im Falle des Bleinebels ein kolloides System. An diesen erstarrten Pyrosolen hat LORENZ gemeinsam mit EITEL ultramikroskopische Untersuchungen vorgenommen, die mit Sicherheit die kolloiddisperse Natur dieser Systeme ergaben. Besonders zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, daß die Herstellung optisch leerer Bleichloridkristalle gelang. LORENZ erkannte bald die allgemeine Bedeutung des Pyrosolproblems, insbesondere im Zusammenhang mit der Theorie des latenten photographischen Bildes: Er stellte, ebenfalls gemeinsam mit EITEL, Silberpyrosole in Halogensilber durch Behandlung von geschmolzenem Chlorsilber bzw. Bromsilber mit geschmolzenem Silber bei etwa 1000° her. Die ultramikroskopischen Bilder dieser Pyrosole nach dem Erstarren zeigen die Anwesenheit von Kolloidteilchen. Belichtetes Halogensilber, das mit HEGGE ultramikroskopisch untersucht wurde, erwies sich als identisch mit dem thermisch hergestellten Pyrosol, ein Befund, der eine starke Stütze für die von ABEGG und LORENZ verfochtene Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes ist.

Die Untersuchungen der geschmolzenen Pyrosole führten nicht zu so eindeutigen Ergebnissen, wie die eben geschilderten der erstarrten Systeme. Durch das Wort „Pyrosol“ deutete LORENZ allerdings an, daß er auch die geschmolzenen Systeme als kolloide ansah. Aber

weder die Tatsache, daß die erstarrten Pyrosole disperse Systeme sind, noch der Befund, daß man die Nebelung durch größere Zusätze von Salzen verhindern kann (LORENZ und APPELBERG), noch die Beobachtung, daß hierbei die Grenzflächenspannung Metall-Salz erhöht wird (LORENZ, LIEBMANN und ADLER) sind beweisend für die kolloide Natur der geschmolzenen Pyrosole. Und so hat LORENZ, wengleich er an der Bezeichnung Pyrosole festhielt, das Problem nicht als endgültig geklärt angesehen. Nachdem in neuerer Zeit EITEL und LANGE mit Hilfe ihres Erhitzungsultramikroskops die Abwesenheit von Submikronen in den geschmolzenen Systemen festgestellt und somit gezeigt hatten, daß das Metall in den Pyrosolen entweder als Atom oder zum mindesten als amikronische Kolloidteilchen gelöst sein muß, wofür auch die Untersuchung der Intensität der Tyndallstrahlung spricht, haben auf Anregung von LORENZ, E. HEYMANN und E. FRIEDLÄNDER das Studium der Pyrosole wieder aufgenommen und nach dem Tode von LORENZ beendet. Sie wiesen durch Untersuchungen des Verteilungsgleichgewichts des Cadmiums zwischen geschmolzenem Wismut und geschmolzenem Cadmiumchlorid nach, daß jedenfalls beim Cadmiumpyrosol das Metall in einatomiger Lösung vorliegt.

Welche Rolle die Metallnebel Forschung für die weitere Entwicklung von LORENZ' wissenschaftlichem Leben gespielt hat, soll bald gezeigt werden, vorher aber noch auf einige weitere typische Arbeiten hingewiesen werden.

In dieser ersten Periode der Beschäftigung mit den geschmolzenen Salzen sind die Arbeiten teils technisch-präparativer Art, teils, wo sie aus theoretischen Gesichtspunkten unternommen sind, elektrochemisch orientiert. Die Gesetzmäßigkeiten, die man bei wäßrigen Lösungen gefunden hatte, werden auf geschmolzene Salze übertragen und hier bei sehr viel schwierigerer Experimentalkunst verifiziert. Thermodynamische Behandlung tritt in den Vordergrund. Es werden pyrochemische Ketten gemessen und mit CZEPINSKI wird gefunden, daß die pyrochemische Daniellkette  $M_1/M_1Cl-M_2Cl/M_2$  die Differenz der beiden Ketten  $M_1/M_1Cl/Cl$  und  $M_2/M_2Cl/Cl$  ist. Die HELMHOLTZ'sche Gleichung wird auf diese Ketten angewendet und weitgehende Analogie zu den wäßrigen Ketten wird konstatiert. Daß man bei kondensierten Ketten ohne weiteres die HELMHOLTZ'sche Gleichung, die für konstantes Volumen abgeleitet ist, benutzen kann, leuchtet ein; LORENZ zeigt aber mit KATAJAMA, daß bei solchen Ketten, bei denen Gase vorkommen, die Gleichung in dieser Form nicht angewandt werden darf. Er erkennt, daß man eine für konstanten Druck geltende

Gleichung gebrauchen muß, das heißt, er geht von der freien Energie zum thermodynamischen Potential über, verwendet also die GIBBS'sche Gleichung.

Schon bei der Betrachtung der pyrochemischen Ketten wird der Versuch gemacht, aus der oben genannten Differenzbeziehung und Anwendung der NERNST'schen Formel auf den Dissoziationsgrad geschmolzener Salze zu schließen, zumal da Überführungsversuche — ein bei geschmolzenen Salzen sehr schwieriges Experimentieren — Andeutungen dafür ergeben hatten, daß Assoziation bzw. Komplexbildung bei geschmolzenen Salzen vorhanden ist. Der ersten mehr qualitativen Arbeit mit FAUSTI folgt eine eingehende Untersuchung mit RUCKSTUHL am System  $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ , aus der hervorgeht, daß der Pb-Verlust an der Kathode größer ist als die abgeschiedene Menge, daß also das Pb als negatives Ion aus dem Kathodenraum herauswandert. Die Bleiabscheidung an der Kathode muß also eine sekundäre Reaktion des primär ausgeschiedenen Kaliums sein. LORENZ vertritt damals noch streng die Auffassung, daß die geschmolzenen Salze nicht quantitativ dissoziiert sind; er polemisiert sogar in diesem Sinne gegen ARNDT, dessen Beweisführung allerdings nicht schlüssig war, und erst viel später im Schlußkapital seines Buches über „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“ erscheint ihm der Gedanke an vollständige Dissoziation nicht mehr absurd, obwohl er auch noch bis zuletzt den Beweis nicht für geführt ansieht. — Messungen der Oberflächenspannung, die mit KAUFLEER ausgeführt werden, scheinen nach EÖRVÖS die Assoziation geschmolzener Salze zu erweisen. Aber aus mancherlei Gründen ist man heute nicht mehr ganz sicher, ob aus einer zu kleinen EÖRVÖS'schen Konstante unter allen Umständen auf eine Assoziation geschlossen werden muß.

Charakteristisch für LORENZ ist es aber wieder, daß ihn die Frage der Komplexbildung bei geschmolzenen Salzen zu Arbeiten aus dem Gebiet der Phasenlehre anregt. Das in Gemeinschaft mit RUCKSTUHL bearbeitete Schmelzdiagramm der Systeme  $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$  zeigt, daß zwar die Verbindung  $\text{PbCl}_2\cdot 2\text{KCl}$ , nicht aber die aus den Ergebnissen der Überführungsversuche vermutete Verbindung  $\text{PbCl}_2\text{KCl}$  sich aus dem Schmelzfluß kristallin abscheidet.

Von den zahlreichen Arbeiten aus dem Gebiete der Elektrochemie wäßriger Lösungen soll nur noch eine Untersuchung erwähnt werden, die sich gleichfalls auf galvanische Kombinationen bezieht und der die bekannte Knallgasreaktion, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, zugrunde liegt. Sie ist auch vom methodischen

Standpunkt bemerkenswert. Beim Knallgaselement stimmte Theorie und Beobachtung nicht überein, wenn man das von Sauerstoff umgebene Platin als Sauerstoffelektrode ansah. Mittels der Methode der Polarisationsentladung konnte aber LORENZ zeigen, daß sich unter den Bedingungen des Versuches eine Sauerstoffverbindung des Platins bildet, daß also die der Rechnung früher zugrunde gelegte Annahme nicht richtig ist. Die Arbeitsweise besteht darin, daß man eine polarisierte Elektrode sich über einen großen Widerstand entladen läßt. Polarisationsprodukte dokumentieren sich dann auf der Entladungskurve durch Verzögerungen oder Haltepunkte.

Die Metallnebelforschung hat aber für LORENZ noch nach einer ganz anderen Seite hin erhebliche Bedeutung gehabt. Sie brachte den Thermodynamiker, der er eigentlich war und auch immer geblieben ist, in Berührung mit der Atomistik. Die Erscheinungen der kolloiden Lösungen, namentlich die BROWN'sche Bewegung der Teilchen, die sich nur atomistisch deuten ließen, hatten ja auch einen so entschiedenen Gegner atomistischer Anschauungen wie WILHELM OSTWALD zur Atomistik bekehrt. Da LORENZ in den Metallnebeln kolloide Systeme sah, veranlaßte ihn das, sich der atomistischen Forschung zuzuwenden. Es kam hinzu, daß LORENZ zu dieser Zeit — er befand sich noch in Zürich — mit ALBERT EINSTEIN bekannt wurde. In Gesprächen mit ihm konzipierte er den Gedanken, die absolute Größe der Ionen durch Anwendung des STOKES'schen Gesetzes auf Ionenlösungen zu berechnen. Das war ein kühner Schritt, denn bekanntlich ist das STOKES'sche Gesetz für Kugeln abgeleitet, die jedenfalls sehr groß gegenüber den Molekülen des Mediums sind, in dem sie sich bewegen. Er führte LORENZ zu einer großen Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten, die ihn scheinbar ganz von den geschmolzenen Salzen abkommen ließen.

Der ganze Fragenkomplex ist sehr anschaulich in dem bereits erwähnten Buche „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“ (1922) zusammengefaßt. Man möchte behaupten, daß die Schrift im allgemeinen nicht genügend gewürdigt worden ist. Sie ist auch heute noch, obgleich die Forschung in wesentlichen Punkten seither zu gesicherten anderen Ergebnissen gekommen ist, sehr lesenswert, anregend, und gibt in der eindringlichen Art der Darstellung ein treffendes Bild der wissenschaftlichen Persönlichkeit des Verfassers.

Indem, wie gesagt, das STOKES'sche Gesetz auf Ionen angewandt wird, wird versucht, ob die Größe, die sich hieraus für das Ionen volumen ergibt, er nennt sie  $\Phi$ , der wahre von den Ionen eingenommene

Raum ist. Dazu wird die „Raumerfüllungszahl“ gebildet.  $\frac{\Phi}{V} = \Psi$ . Das Volumen  $\Phi$  wird kleiner gefunden als  $V$ , das Volumen, das sich aus Molvolumen und AVOGADRO'scher Zahl ergibt, und zwar schwankt  $\Psi$  zwischen 0,25 und 0,75. In denselben Grenzen aber schwankt das Eigenvolumen der Atome, das man bei Anwendung verschiedener theoretischer Annahmen findet. 0,25 ergibt sich aus der VAN DER WAALS'schen Theorie, 0,52 entspricht der kubischen, 0,74 der tetraedrischen Packung.

Eine wirkliche Übereinstimmung zwischen nach STOKES gefundenem Raum und von den Atomen bzw. Ionen wirklich eingenommenem Raum ist aber nur zu erwarten bei einem von LORENZ als idealen physikochemischen Körper bezeichneten Stoff, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die bekannten Beziehungen zwischen übereinstimmenden Zuständen, also z. B.  $\frac{T_s}{T_K} = 0,64$ ,  $\frac{T_e}{T_K} = 0,44$ , bei ihm streng gültig sind.

Da die Ionenbeweglichkeiten aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet werden müssen, so mußten viele Leitfähigkeitsmessungen mit größtmöglicher Präzision ausgeführt werden, bei welcher Gelegenheit die Methodik durch Benutzung der Verstärkerröhre (mit KLAUER) wesentlich verbessert wurde. Auf Grund der Theorie der Leitfähigkeit von P. HERTZ, die von LORENZ experimentell geprüft und verifiziert wurde, kann auch eine graphische Methode zur Extrapolation auf  $\lambda \infty$  angegeben werden, die nicht, wie die früheren, auf empirischer Grundlage beruht.

Gerade diese Arbeiten waren es, die es LORENZ, der inzwischen nach Frankfurt übersiedelt war, ermöglichten, in der Zeit unmittelbar nach Kriegsende eine große Anzahl von Schülern, die aus dem Felde zurückgekehrt, schnelle und doch gründliche Ausbildung heischten, mit Arbeiten zu beschäftigen, die bei Sorgfalt und Fleiß die zu dieser Zeit notwendige Sicherheit der Ausführbarkeit gewährleisteten.

Es ergab sich bei diesen Untersuchungen, daß bei größeren organischen Ionen eine Übereinstimmung der Raumerfüllungszahlen mit den von den verschiedenen Theorien geforderten, die allerdings ziemlich weit auseinanderliegen, vorhanden ist. Für viele Stoffe ist  $\Psi = 0,47$  sehr nahe der für die kubische Packung zu berechnenden Raumerfüllungszahl von 0,52.

Allerdings bei einfachen und kleinen anorganischen Ionen stimmt die Beziehung nicht mehr. Hier darf man die Wanderung nicht mehr

rein hydrodynamisch betrachten, sondern muß eine elektrodynamische Ionenbeweglichkeit annehmen. Bei Berechnungen unter Berücksichtigung der elektrischen Ladungen (nach BORN) fällt z. B. auch die Anomalie in der Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  weg.

Hier wird jetzt die ganze Frage der starken Elektrolyte eingehend besprochen. Der Übergang vom „Dissoziationsgrad“ zur „Ionenbeweglichkeit“ bzw. zum „Ionenleitvermögen“ als realer Größe wurde notwendig, als die elektrischen Eigenschaften in den Vordergrund traten. KOHLRAUSCH arbeitete mit dieser Größe, aber die Betrachtungsweise ging verloren, als der Begriff der Dissoziation durch die Erfolge bei den schwachen Elektrolyten „populär“ wurde.

Bei der Diskussion der Bedingungen, unter denen man hier die STOKES'sche Formel anwenden kann, ergibt sich vor allem die Schwierigkeit, daß die Flüssigkeit als einheitlich homogen angenommen werden muß, was nach der Atomauffassung natürlich nicht der Fall sein kann. Hier kehrt LORENZ schon wieder etwas zur Anschauung des Kontinuums zurück, indem er sagt, „daß das molekulare Feld einer Flüssigkeit gar nicht in dem gewöhnlichen Sinne als ein Diskontinuum angesehen werden kann“

In noch engerer Beziehung zu den Arbeiten über die Metallnebel stehen Untersuchungen, die er selbst, ebenso wie einen Teil der oben erwähnten Arbeiten, als „Beiträge zur Atomistik“ bezeichnet. An ihnen hat sich besonders W. ERTTEL beteiligt. SMOLUCHOWSKI hatte die kinetische Gastheorie weiter entwickelt und PERRIN hatte die Gültigkeit der unter Zugrundelegung der idealen Gasgesetze abgeleiteten barometrischen Höhenformel für das Sedimentationsgleichgewicht bewiesen. LORENZ wandte sich der Untersuchung der örtlichen Verteilung von Rauchteilchen im kinetischen Felde zu und kann, indem Rauchteilchen im Ultramikroskop untersucht und ein ultramikroskopischer Film aufgenommen und ausgewertet wurde, zeigen, daß für genügend verdünnte Systeme die SMOLUCHOWSKI'schen Gleichungen angenähert gelten, daß aber bei etwas höheren Konzentrationen beträchtliche Abweichungen eintreten, die wahrscheinlich noch nicht mit den VAN DER WAALS'schen Größen zusammenhängen, sondern auf kapillarelektische Einflüsse zurückzuführen sein dürften.

Daneben laufen noch Beschäftigungen mit aktuellen Problemen, denen sein lebhafter Geist stets zugewandt war. So wurde z. B. das Gebiet der Isotopenforschung beschritten und eine Zeitlang mit Energie bearbeitet. Die Untersuchungen brachten allerdings nicht

die von ihm geforderte Sicherheit der Ergebnisse und blieben unveröffentlicht. Nur eine Präzisionsbestimmung der Gewichtsverhältnisse von Cl zu Ag wurde mit BERGHEIMER publiziert.

Metallkundliche Arbeiten wurden von FRAENKEL, Forschungen über Adsorption, die mit LANDÉ begonnen waren, von MAGNUS fortgesetzt.

Schließlich aber sind es doch wieder die geschmolzenen Salze, die erneut sein Interesse in Anspruch nehmen. Zunächst leitet sich diese zweite Periode der Beschäftigung mit den geschmolzenen Salzen durch mehr physikalische Messungen, z. B. Dichte-, Leitfähigkeits-, Viskositäts- und Diffusionsbestimmung an Silberhaloiden (mit HÖCHBERG) ein; bald aber wendet er sich wieder ausgesprochen physikalisch-chemischen Fragen zu. Das fundamentale, wissenschaftlich wie technisch und kosmisch gleich bedeutsame Problem der Gleichgewichte zwischen Salzen und Metallen im Schmelzfluß war zwar von LORENZ und REINDERS schon einmal an einem, wie wir heute wissen, nicht besonders geeigneten Beispiel gelegentlich behandelt worden; systematische Durchforschung dieser Frage stand aber noch aus.

Im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen und festen Metallen liegen die Verhältnisse hier verwickelter. Haben wir z. B. eine Bleisalzlösung, in die wir einen Cadmiumstab eintauchen, so wird das Blei quantitativ ausgeschieden und die äquivalente Menge Cadmium geht in Lösung. Haben wir aber geschmolzenes Bleichlorid und geschmolzenes Cadmium, so wird derselbe Prozeß zwar auch einsetzen, das gebildete Blei wird aber nun mit dem Cadmium eine flüssige Legierung bilden und die Salzschnmelze wird aus Bleichlorid und Cadmiumchlorid bestehen. Es war vorauszusehen, daß die Reaktion bei einer bestimmten Konzentration in Metall- und Salzschnmelze zum Gleichgewicht kommen würde, was in der Tat auch gefunden wurde. Es gilt also hier nicht mehr das einfache Gesetz, daß die unedlere Komponente die edlere aus ihrer Verbindung verdrängt. Die verschiedene Edelkeit kommt bei diesen Systemen dadurch zum Ausdruck, daß der edlere Stoff im Metall, der unedlere im Salz sich anreichern wird. Durch gewisse Zusätze wurden bemerkenswerte Verschiebungen des Gleichgewichts, also veränderte Edelkeitsverhältnisse, gefunden.

Die Wichtigkeit des Problems liegt auf der Hand. Man bedenke, daß einerseits fast alle metallurgischen Verfahren das geschmolzene Metall unter einer geschmolzenen Schlackendecke gewinnen und daß andererseits unsere Erde letzten Endes ein ganz ähnliches System ist. Wir nehmen einen von Silikatmagma umgebenen aus Metall be-

stehenden Erdkern an, ein System, das jedenfalls zur Zeit der Gleichgewichtseinstellung flüssig war. Im Metallkern werden sich die edleren Metalle anreichern, die unedleren werden sich in der Schlacke, also auch in der von uns bewohnten erstarrten und abgekühlten Kruste finden.

Die ersten experimentellen Arbeiten wurden an niedrig schmelzenden und auch sonst bequem zugänglichen Systemen ausgeführt, wo das Arbeiten in zugeschmolzenen Glasbömbchen möglich war. Später ging man zu experimentell schwierigeren Systemen über, und Gleichgewichtsuntersuchungen an Gemischen von Eisen und Nickel und ihren Silikaten — das Meteorproblem — wurden erst nach seinem Tode durch ZUR STRASSEN beendet.

Vom Jahre 1920 ab werden derartige Untersuchungen gemeinsam mit W. FRAENKEL und zahlreichen Schülern durchgeführt, und die diesen Untersuchungen zugrundeliegenden Probleme haben ihn die folgenden Jahre aufs intensivste gefesselt und bis in seine letzten Lebenstage beschäftigt.

Es zeigte sich, daß für diese höchst konzentrierten Systeme das Massenwirkungsgesetz nicht erfüllt ist, ein Befund, der zu erwarten war, da dieses Gesetz nur für ideale Gase und ideale verdünnte Lösungen abgeleitet ist. Die Praxis hatte allerdings gezeigt, daß das Massenwirkungsgesetz auch in zahlreichen konzentrierteren Systemen erfüllt ist (Estergleichgewicht), so daß man sich trotz der ausdrücklichen Hinweise z. B. von VAN'T HOFF und NERNST daran gewöhnt hatte, dem Gesetz einen erheblich größeren Gültigkeitsbereich zuzuschreiben, als nach den Voraussetzungen seiner Ableitung zu erwarten war.

Es war von vornherein zu vermuten, woher die Abweichungen kommen, nämlich von den Attraktionskräften zwischen den Molekülen und deren Eigenvolumen. Demgemäß haben LORENZ und VAN LAAR der Ableitung eines Massenwirkungsgesetzes für kondensierte Systeme die VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung zugrunde gelegt. Zwar gibt auch diese Zustandsgleichung keine befriedigende Annäherung an die Wirklichkeit, aber im Grunde genommen kommt es ja nur darauf an, daß prinzipiell ein Weg gefunden wurde, eine derartige Frage zu lösen, und darüber hinaus hat es sich gezeigt, daß das neue Gesetz die Versuchsergebnisse befriedigend darzustellen gestattet. Bei der Zusammenarbeit mit VAN LAAR hat LORENZ die Anregung und wohl die allgemeinen Gesichtspunkte gegeben, während der strenge Thermodynamiker VAN LAAR die Durchführung beitrug.

Zunächst war es notwendig, in den vorliegenden konzentrierten Systemen nicht mit den üblichen auf die Volumeneinheit bezogenen Konzentrationen, sondern nach dem Vorbilde von PLANCK mit Molbruchteilen zu rechnen. Bei der Ableitung der Gleichungen wird mit den thermodynamischen Funktionen operiert, indem die molaren thermodynamischen Potentiale sämtlicher Komponenten beider Phasen berechnet und, multipliziert mit den aus den chemischen Gleichungen sich ergebenden Zahlenfaktoren, addiert werden. Im chemischen Gleichgewicht ist die Summe gleich Null.

LORENZ und VAN LAAR erhalten auf diese Weise ein Gesetz von der Form  $\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K \cdot e^u$ , in welchem  $x$  und  $y$  die Molbrüche darstellen und  $u$  ein komplizierter Ausdruck ist, der zwei Konstanten  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  und  $r$  bzw.  $r'$  enthält, von denen die erstere mit den Attraktionskräften, die letztere mit den Eigenvolumina der Moleküle zusammenhängen. Die  $r$ -Ausdrücke lassen sich in erster Annäherung aus den Atom- bzw. Molekularevolumina ausrechnen; eine Berechnung der  $\alpha$ -Konstanten hat sich bisher noch nicht ermöglichen lassen, wenn auch Ansätze dazu vorhanden sind. Vorerst müssen sie vielmehr empirisch ermittelt werden.

Es sei noch erwähnt, daß prinzipiell noch ein zweiter Weg möglich gewesen wäre, derartige Gleichgewichte theoretisch zu untersuchen, indem man das Gleichgewicht in der Gasphase betrachtet — hier muß natürlich das ideale Massenwirkungsgesetz gelten — und dann die Dampfdrucke zu den Konzentrationen in den kondensierten Phasen in Beziehung setzt. Die Möglichkeit hierzu liefern die DUHEM-MARGULES'schen Beziehungen und die VAN DER WAALS-VAN LAAR'sche Theorie der isothermen Dampfspannungen. LORENZ und VAN LAAR konnten zeigen, daß man auch auf diesem Wege zu demselben Ausdruck gelangt.

Weiter wurde untersucht, welchen Einfluß Zusätze auf die Gleichgewichtslage ausüben. Beim Gleichgewicht  $\text{Pb} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{PbCl}_2$  z. B. wurde Antimon zur Metallphase, Natriumchlorid zur Salzphase zugesetzt. Es zeigte sich, daß diese Zusätze zweierlei Wirkung haben. Einmal bewirken sie eine mehr oder weniger große Annäherung an das ideale Massenwirkungsgesetz und zwar auch dann schon, wenn die Konzentrationen der reagierenden Stoffe immer noch sehr beträchtlich sind, wenn man also durchaus noch keine verdünnten Lösungen vor sich hat. Zweitens bewirken diese Zusätze oft Verschiebungen der

Gleichgewichts Isothermen, sie beeinflussen also das Edelkeitsverhältnis der reagierenden Metalle. Dieser Befund ist dann nicht erstaunlich, wenn der Zusatz nicht indifferent ist, etwa mit dem ursprünglichen Metall eine chemische Verbindung gibt, was ja auch im Schmelzfluß der Fall sein kann. Aber auch sonst dürfte es eine völlige Indifferenz des Zusatzes kaum geben, da ja intermolekulare Kräfte von unterschiedlicher Größe zwischen den Molekülen des Zusatzes und denen der reagierenden Komponenten bestehen. Die Beeinflussung eines chemischen Gleichgewichts durch solche Kräfte wird nicht erstaunen, wenn man bedenkt, daß chemische Gleichgewichte sogar durch Adsorptionsvorgänge an großoberflächigen Gebilden verschoben werden können.

Mit wenig Worten ist der schlichte Lebensgang eines echten Gelehrtenlebens beschrieben. Wir haben schon erwähnt, daß ihn sein Weg von Göttingen nach Zürich geführt hat. Dort hatte er sich mit LILI HEUSLER verheiratet. Als der Tod der Gattin die Gemeinschaft löste, befahl den lebensfrohen Mann eine tiefe Niedergeschlagenheit, die ihm schließlich auch einen Wechsel des Orts wünschenswert erscheinen ließ. So folgt er einem Rufe nach Frankfurt a. M., wo ihm die lockende Aussicht winkte, an der zu gründenden Universität der physikalischen Chemie eine neue Stätte zu errichten. Doch erwarteten ihn zuerst stillere Zeiten im kleinen Institut mit geringer Mitarbeiterzahl. Es gelang ihm, sich ein neues inniges Familienleben an der Seite von Frau ELLA ROETHIG geb. HARTMANN-KEMPF aufzubauen. So hat er seinen Entschluß, nach Frankfurt zu gehen, nicht zu bedauern gehabt; denn hier war ihm auch eine fruchtbare Schaffensperiode voll schöner Erfolge beschieden. Nach den schweren Kriegsjahren, die er fiebernd und erschüttert erlebte — er hielt auch den in der geistigen Öde des Schützengrabens lebenden Studenten in Flandern und Rumänien Vorträge über die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie — und nach den nicht minder schweren arbeitsüberhäuftten Nachkriegsjahren fand er im sich ständig vergrößernden Institut angeregte, auf seine Intentionen gern eingehende Mitarbeiter, mit denen er die Fülle seiner wissenschaftlichen Gedanken bearbeiten konnte.

Er wurde zum korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Universität Göttingen, der er die größte Anhänglichkeit bewahrte, ernannt. Die technische Hochschule Zürich, an der er seinen Ruf begründet hatte, ernannte ihn zu seinem 60. Geburtstag zum Doktor der technischen Wissenschaften ehrenhalber und

am 65. Geburtstag wurde er zum Ehrenmitglied der Georg und Franziska Speyer-Stiftung, deren Kuratorium er mehrere Jahre angehört hatte, ernannt. Mitarbeiter und Schüler überreichten ihm an diesem Tage einen Festband der Zeitschrift für anorganische Chemie in einer Feier, die in ihrem intimen Rahmen und ihrer aufrichtigen Herzlichkeit ganz seiner Art entsprach.

Schließlich haben wir noch seiner publizistischen Tätigkeit zu gedenken. Etwa 250 Veröffentlichungen<sup>1)</sup> von ihm liegen, wie schon erwähnt, vor; eine sehr große Zahl, wenn man bedenkt, daß es sich in weitaus den meisten Fällen um experimentelle Arbeiten handelt. Zeugt das von der Vielseitigkeit und Fruchtbarkeit seiner wissenschaftlichen Gedanken, so auch von einem recht regen Mitteilungsbedürfnis, das sich und anderen Rechenschaft von dem Geleisteten geben will. So entstanden auch seine klar und eindringlich geschriebenen Bücher, in denen der historischen Entwicklung des Gegenstandes mit besonderer Liebe nachgegangen wird. Da in diesen Büchern naturgemäß größere Abschnitte seines Schaffens zusammengefaßt sind, geben sie einen guten Überblick über sein Lebenswerk. Die „Elektrochemie der geschmolzenen Salze“ ist in drei und das Gebiet der „geschmolzenen Salze“ allgemein, ganz knapp dargestellt, mit KAUFLE in einem Band behandelt. „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“ ist 1922 erschienen. Dieses und die „Pyrosol“ (mit EITEL) (1926) berichten über seine auf atomistischer — und „das chemische Massenwirkungsgesetz“ (1927) über seine letzten auf thermodynamischer Grundlage aufgebauten Arbeiten. „Die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie“ ist die Wiedergabe seiner Kriegsvorträge. Ein „Praktikum der Elektrochemie“ ist seit langem vergriffen.

LORENZ war ein vorzüglicher Redner und wußte, namentlich in Vorträgen, wie er solche in Frankfurt oft zu halten hatte, die Hörer durch die Lebendigkeit der Darstellung zu fesseln und mitzureißen. Wenn er mit besonderer Liebe das Lebensbild eines Gelehrten zeichnete, wie in seinen Vorträgen über SMOLUCHOWSKI und besonders über ARRHENIUS, so erhoben sich seine Darstellungen zu seltener Höhe.

Der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie widmete er fast 35jährige mühevoll und erfolgreiche Tätigkeit als Redakteur.

Wie aber das Lebensbild eines Menschen nicht erschöpfend gezeichnet sein kann, wenn nur sein berufliches Schaffen und Wirken

<sup>1)</sup> Ein Verzeichnis der Publikationen findet sich in dem Nachruf von A. MAGNUS, Ztschr. f. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. 35 (1929), 815.

betrachtet wird, so gewiß nicht das eines Mannes wie RICHARD LORENZ, bei dem alles Leben, Bewegung, Temperament war. Das war es auch, was jedem zuerst an ihm auffallen mußte. Er war ein „begeisterter“ Mensch. Begeistert von seiner Wissenschaft, begeistert von allem Großen und Schönen, was er erlebte und — man darf es auch sagen — er war ein glücklicher Mensch. Er kannte wohl seinen Wert und gehörte nicht zu denen, die sich eigene Erfolge durch ewige Kritik verkleinern, aber er war ebenso bereit, Erfolge anderer freudig und so völlig selbstlos, wie man es wohl selten erlebt, anzuerkennen. Da er gerecht und gütig und von besonderer Liebenswürdigkeit war, so gab es kaum wissenschaftliche und noch weniger menschliche Kontroversen, die sich nicht in kürzester Zeit ausgeglichen hätten.

So war der Ton und das Zusammenwirken in seinem Institut, auf gegenseitiges Vertrauen aufgebaut, so harmonisch, wie man es selten finden wird. Wenn man auch nichts von Vorgesetzten- und Untergebenenverhältnis bemerkte, die Autorität des Chefs war eine unantastbare Selbstverständlichkeit.

Die Verehrung, die ihm seine Schüler entgegenbrachten, fand treffenden Ausdruck in den Worten, mit denen sie ihm die Festschrift widmeten:

„Wir verdanken Ihnen das Höchste, was ein akademischer Lehrer seinen Jüngern vermitteln kann: Ehrfurcht vor der Wissenschaft, Liebe und Hingabe in Ihrem Dienste und Begeisterung für Ihre Erfolge. Durch die Kraft Ihrer Persönlichkeit haben Sie das Feuer, das in Ihnen brennt, auch in uns entzündet.“

So wird RICHARD LORENZ in der Erinnerung seiner Schüler und Mitarbeiter, überhaupt aller, die ihn näher kannten, fortleben.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1931.