

A. Lage und Perspektiven der Chemie, besonders der organischen Chemie

Gegenwärtiger Stand und Entwicklungsperspektiven der Chemie in der Sowjetunion

VON VIKTOR I. SPITZIN

Mit 2 Abbildungen

Festvortrag zur 550-Jahrfeier der Universität Leipzig

Die chemische Industrie bildet mit der Metallurgie und dem Maschinenbau zusammen das Fundament der materiell-technischen Basis der gegenwärtigen Gesellschaft. Die Wissenschaft vervollkommnet die angewandten technologischen Prozesse und bahnt neue Wege für die Entwicklung der Industrieproduktion. Die Rolle der Wissenschaft wird besonders groß in den Wendeperioden in der Geschichte der Menschheit.

Nach der Großen Sozialistischen Oktoberrevolution hat die russische Arbeiterklasse unter Vorschubleistung der werktätigen Bauernschaft den Staat einer neuen Art, die Republik der Sowjets, geschaffen. Die Kommunistische Partei hat trotz der von dem begonnenen Bürgerkrieg hervorgerufenen Schwierigkeiten mit der planmäßigen Entwicklung der sowjetischen Wissenschaft begonnen, die zur Basis für eine gründliche Umgestaltung der zurückgebliebenen Volkswirtschaft des vorrevolutionären Rußlands werden sollte, welches während des ersten Weltkrieges und der konterrevolutionären Intervention einer Reihe ausländischer Staaten schwer gelitten hatte. Anfang des Jahres 1918 hat W. I. LENIN in seinem genialen Entwurf des Planes der wissenschaftlich-technischen Arbeiten ein umfangreiches Programm für die Tätigkeit der Russischen Akademie der Wissenschaften in den wichtigsten volkswirtschaftlichen Fragen vorgesehen. Im sowjetischen Rußland begann der Aufbau einer Reihe wissenschaftlicher Forschungsinstitute, darunter auf dem Gebiete der Chemie.

Im Jahre 1918 wurden das Institut für Physikalisch-chemische Analyse und das Institut für die Erforschung des Platins und anderer edler

Metalle gebildet, die der Akademie der Wissenschaften angegliedert wurden. Das beim Obersten Volkswirtschaftsrat geschaffene Zentral-laboratorium wurde später in das Physikalisch-chemische Karpow-Institut umgewandelt. In der gleichen Zeit entstanden auch das Wissenschaftliche Institut für Düngemittel, das Staatliche Institut für angewandte Chemie, das Institut für chemisch reine Reagenzien, das Wissenschaftliche Chemisch-pharmazeutische Institut, das Radium-Institut, das Wissenschaftliche Institut der Halbprodukte und Farbstoffe, das Kunstfaser-Institut, das Institut des synthetischen Kautschuks und eine ganze Reihe anderer wissenschaftlicher Forschungsstätten. An den Lehrstühlen für Chemie in vielen Hochschulen wurden wissenschaftliche Forschungsarbeiten in immer größerem Ausmaß durchgeführt. In der Sowjetunion gibt es zur Zeit etwa 800 wissenschaftliche Forschungsanstalten, ausschließlich Werklaboratorien, die auf dem Gebiete der Chemie arbeiten.

Sehr wichtig war das Problem der Vorbereitung der wissenschaftlich-technischen Kader in der Chemie. Im Jahre 1913 gab es im ganzen Rußland etwa 1000 Chemiker mit Hochschulbildung. Nach der Großen Sozialistischen Oktoberrevolution begann eine ständige Verbesserung der materiellen und technischen Grundlage der chemischen Fakultäten, der chemisch-technologischen Institute und anderer spezialisierter Hochschulen. Dies bildet die Voraussetzung zur Steigerung der Ausbildung der Chemiker hoher Spezialisierung und verschiedener Profile um das zehnbis hundertfache. In der Sowjetunion gibt es zur Zeit Hunderte von Doktoren der Wissenschaften (Professoren), Tausende von Kandidaten der Wissenschaften, Zehntausende von Chemie-Ingenieuren und Forschungskemikern; das ist ein kolossales Kollektiv, das die schwierigsten Probleme der gegenwärtigen chemischen Wissenschaft und Industrie lösen kann.

Die sozialistische Industrie, indem sie sich auf der Grundlage der wissenschaftlichen Erfolge entwickelt, ist ihrerseits ein Faktor, der nicht nur die Wissenschaft materiell unterstützt, sondern — und das ist am wichtigsten — eine unerschöpfliche Quelle der neuen Aufgaben und der weitere Anreiz für die schöpferische Entwicklung der Wissenschaft ist.

Das vorrevolutionäre Rußland hatte eine schwach entwickelte chemische Industrie, die den elementaren Bedarf der Wissenschaft und der Verteidigung des Landes nicht sicherstellen konnte. Die Grundstoffchemie, die Erzeugung von Säuren, Alkalien und Salzen war schwach entwickelt. Viele wichtige chemische Erzeugnisse wurden aus dem Ausland importiert, obwohl Rußland genügend einheimische Rohstoffe hatte. So z. B. wurde die Kohleverkokung in der Regel ohne Auffang der Nebenprodukte durchgeführt. Dabei wurden Phenol, Benzol, Naphthalin und

andere wertvolle Stoffe aus anderen Ländern importiert. Die Halbprodukte für die Gewinnung von pharmazeutischen Präparaten, organischen Farbstoffen und sogar Sprengstoffen wurden ebenfalls aus dem Ausland eingeführt.

Die Kommunistische Partei und die Sowjetregierung haben den Problemen der chemischen Industrie stets eine große Aufmerksamkeit gewidmet. Bereits in dem ersten von der Staatkommission zur Elektrifizierung Rußlands (ГОЭИПО) im Jahre 1920 während des Bürgerkrieges und der Intervention gefaßten Plan der Entwicklung der Volkswirtschaft in der Sowjetrepublik wurde eine beschleunigte Entwicklung der chemischen Industrie im Vergleich mit anderen Industriezweigen vorgesehen. Im Jahre 1928 wies der Sowjet der Volkskommissare, indem er die Maßnahmen zur Chemisierung der Volkswirtschaft der SU entwarf, darauf hin: „Die gegenwärtige Chemie, die die Basis der Industrieproduktion umgestaltet, neue Quellen und Arten billiger Rohstoffe entdeckt, große materielle Werte aus einfachsten und verbreiteten Elementen schafft, die eine direkte Waffe der sozialistischen Umgestaltung der Volkswirtschaft ist, wird mit Recht als einer der entscheidendsten Faktoren in der Industrialisierung der Volkswirtschaft in den Vordergrund gestellt.“

In den ersten Planjahrfünfteln begann gemeinsam mit dem Aufbau der ganzen Industrie der Aufbau der sowjetischen chemischen Industrie. Schon im Jahre 1932 überstieg die Gesamtproduktion der sowjetischen Industrie die der chemischen Erzeugnisse im vorrevolutionären Rußland um das 4,5fache. Es sei besonders hervorgehoben, daß die sowjetische chemische Industrie mit all ihren komplizierten Zweigen faktisch neu aufgebaut werden mußte und nun auf der Grundlage neuester und vollkommener technologischer Methoden arbeitet.

Die Kapazität der chemischen Industrie wuchs im Laufe der folgenden Jahre unaufhörlich. Während des Großen Vaterländischen Krieges 1941 bis 1945 stieg die Produktion der chemischen Industrie der UdSSR nicht weniger als um das 20fache im Vergleich zur Produktion der vorrevolutionären Industrie. In dieser Periode spielte die Chemie in der Sowjetunion eine entscheidende Rolle in der Zerschmetterung der faschistischen Eroberer und deckte sowohl den Bedarf der Fronten als auch des Hinterlandes an allen notwendigen chemischen Stoffen.

Die Wiederherstellung und der Ausbau der chemischen Industrie ging in den Nachkriegsjahren mit großen Schritten vor sich. Das Niveau der chemischen Produktion war 1950 um 80% höher als das Vorkriegsniveau und im Jahre 1955 mehr als dreimal höher als die Produktion der Vorkriegszeit. Im Jahre 1957 übertraf die Produktion der sowjetischen chemischen Industrie den Umfang der chemischen Produktion im Jahre

1913 um das 113fache. Unaufhörlich stieg auch die Anzahl der Ergebnisse der chemischen Industrie. Es wurden besonders feine Methoden der Synthese und der Verarbeitung von komplizierten Rohstoffarten erarbeitet, die Industrie des Erdölcrackverfahrens, der Gewinnung des Motorbrennstoffes samt der notwendigen synthetischen Zusätze, der Schmieröle, die Industrie der aromatischen Rohstoffe und der Synthese einer Reihe wertvoller Erzeugnisse (Farbstoffe, Sprengstoffe) auf deren Grundlage entwickelt. Es wurden chemisch-pharmazeutische Betriebe, die Industrie des synthetischen Kautschuks, der synthetischen und Kunstfasern, der Kunststoffe u. a. m. geschaffen. Die Sowjetunion produziert zur Zeit alle seltenen Metalle, die in der Technik angewandt werden. In den letzten Jahren wurde die radiochemische Industrie geschaffen, welche die Volkswirtschaft mit allen Spaltstoffen und vielen radioaktiven Isotopen versorgt. Aber selbst dieses kolossale Wachstumstempo der Chemie konnte den Bedarf der Sowjetunion nicht decken.

Im Jahre 1958 hat sich das Maiplenum des ZK der KPdSU speziell mit den Fragen der weiteren Entwicklung der sowjetischen chemischen Industrie befaßt. Es wurde wiederum die große Bedeutung der chemischen Industrie für die Entwicklung der Ökonomik des Landes und aller anderen Zweigen der Volkswirtschaft betont. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Aufgaben der Erweiterung der Produktion synthetischer hochpolymerer Stoffe gewidmet zwecks Anwendung dieser in den Massenbedarfsartikeln und technischen Erzeugnissen. Das hat seine Widerspiegung auch im Siebenjahrplan gefunden.

Die von den XXI. Parteitag der KPdSU bestätigten Kontrollziffern zur Entwicklung der Volkswirtschaft der UdSSR für die Jahre 1959 bis 1965 enthalten sehr viele chemische Probleme. Wie bekannt sieht der Siebenjahrplan einen kolossalen Aufschwung der eigentlichen chemischen Industrie vor. In dieser Zeit wird der Gesamtumfang von deren jährlicher Produktion um etwa das 3fache zunehmen und auf diese Weise um das 300- bis 350fache den Umfang der chemischen Produktion des vorrevolutionären Rußlands im Jahre 1913 übertreffen. Die Investitionen in die chemische Industrie werden 100—105 Milliarden Rubel betragen. Es werden insgesamt über 140 große chemische Betriebe gebaut (darunter auch ein Teil der bereits begonnenen Bauten beendet). Es ist vorgesehen, über 130 Betriebe zu rekonstruieren. Der Bau der neuen und das Rekonstruieren der vorhandenen Betriebe der chemischen Industrie werden auf Grund einer breiten Anwendung der Errungenschaften der Wissenschaft und der Technik sowohl unseres Landes als auch der Erfahrungen im Ausland verwirklicht. Besondere Aufmerksamkeit wird der Produktion von synthetischen Stoffen gewidmet. Die technische Herstellung künst-

licher Fasern nimmt um das 4fache und der besonders wertvollen, der synthetischen Fasern, um das 12- bis 13fache zu. Die Produktion der Kunststoffe und synthetischen Harze wächst um mehr als das 7fache. Stoffe und Pelze aus künstlichen Fasern, synthetisches Leder auf der Grundlage polymerisierter Filme, Plaste für die Herstellung anderer wertvoller Erzeugnisse werden eine immer größere Rolle beim Decken des Massenbedarfes der Bevölkerung und ebenfalls auch der Industrie und anderer Zweigen der Volkswirtschaft der SU finden.

Die Kontrollziffern des Siebenjahrplanes sehen eine bedeutende Entwicklung auch anderer Zweige der chemischen Industrie vor. Die Produktion von Mineraldüngern nimmt etwa um das 3fache zu; die Produktion neuer Arten konzentrierter Düngemittel, der Präparate für den Kampf gegen Schädlinge und Krankheiten der landwirtschaftlichen Kulturen und der chemischen Kampfmittel gegen Unkraut nimmt ebenfalls zu.

Vor allen Zweigen der chemischen Industrie steht die verantwortungsvolle und akute Aufgabe einer maximalen Mechanisierung der betrieblichen Prozesse, deren Automatisierung und der Ausarbeitung neuer korrosionsbeständiger Konstruktionsstoffe für die Herstellung der Apparaturen. Die wichtigste Aufgabe auf dem Gebiete der chemischen Wissenschaft wird aber eine größtmögliche Erweiterung der theoretischen Untersuchungen sein, die das Ausarbeiten neuer vervollkommneter technologischer Prozesse und die Schaffung synthetischer Stoffe mit Eigenschaften, die die Forderung der modernen Technik befriedigen können, ermöglicht.

Das wissenschaftliche Niveau und die praktischen Möglichkeiten unserer chemischen Wissenschaft beruhen auf den Ergebnissen der Forschung der Chemiker, die in der SU im Laufe von 42 Jahren des Bestehens der Sowjetmacht durchgeführt wurden. Im vorrevolutionären Rußland gab es eine ganze Reihe hervorragender Chemiker; es genügt, D. I. MENDELEJEV, N. N. SININ und A. M. BUTLEROW zu nennen. Es wurden aber nur einige wissenschaftliche Richtungen entwickelt. Nach der Großen Sozialistischen Oktoberrevolution nahm die Front der Arbeiten erheblich zu und schließt z. Z. mehr oder weniger alle Branchen der chemischen Wissenschaft ein. Im vorliegenden kurzen Bericht können nur einige wichtige Untersuchungsergebnisse, die den heutigen Stand der chemischen Wissenschaft in der SU charakterisieren, erwähnt werden.

Schon in den ersten Fünfjahrplänen wurden sehr wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie durchgeführt, die mit der Erforschung der Natrium- und Kalisalzvorkommen und der technologischen Methoden ihrer Gewinnung aus einheimischen Rohstoffen verbunden waren. Bereits im Jahre 1916 hat N. S. KURNAKOW

die große Bedeutung der Ausnutzung der mächtigen Vorkommen an Natriumsulfat in der am Kaspischen Meer gelegenen Bucht Kara-Bogas-Gol eingeschätzt und darauf hingewiesen, daß „das Studium der Anwendungsmethoden des genannten Stoffes eines der Hauptprobleme der russischen chemischen Technologie ist“. Die ab 1921 durchgeführte kolossale wissenschaftliche Expeditionsarbeit zur allseitigen Erforschung der Bucht Kara-Bogas-Gol wurde durch die industrielle Ausbeutung der ungeheuren Vorkommen von Mirabilit gekrönt. Ebenfalls durch Untersuchungen von N. S. KURNAKOW und seinen Mitarbeitern wurden breite Forschungen der Salzgleichgewichte durchgeführt, die zur Bildung des Mirabilites aus dem Seewasser, der Sodaausscheidung aus dem Salzwasser der Sulfat-Soda-Seen usw. führten, die Bedingungen der Entwässerung des schwefelsauren Natrons studiert und die rationellen Methoden der Anwendung des Natriumsulfates in der chemischen Industrie ausgearbeitet.

Besonders viel haben die Arbeiten von KURNAKOW und seiner Schule zur Schaffung der sowjetischen Kaliindustrie beigetragen. Die Untersuchungen vieler Proben der Salze und des Salzwassers aus den Bohrlöchern in der Nähe von Solikamsk haben zu Schlußfolgerungen über das Vorhandensein der Kalisalze in den Salzvorkommen geführt. Diese Annahmen wurden im Jahre 1925 durch die Bohrarbeiten bestätigt, die unter der Leitung von P. I. PREOBRAGENSKI die Entdeckung des Vorkommens der Kali- und ebenfalls auch der Natrium- und Magnesiumsalze in der Nähe von Solikamsk zur Folge hatten. Diese Lagerstätten von Kalisalzen sind die mächtigsten in der Welt.

Auf Grund der Sammlung experimentellen Materials zum Studium der Kristallisationsbedingungen verschiedenartiger Wasser-Salz-Systeme haben N. S. KURNAKOW, G. G. URASOW, A. G. BERGMANN, N. N. EFREMOW und ihre Mitarbeiter die Bedingungen der Salzausscheidung bei der Verdunstung des Seewassers theoretisch untersucht, darunter auch der aus der alten Perm-See, die vor etwa 200 Millionen Jahren im Osten des heutigen europäischen Teils der UdSSR lag und sich vom Nördlichen Eismeer bis zum Kaspischen Meer erstreckte. Hierbei wurde über die Möglichkeit der Entdeckung, außer der Lagerstätte in der Nähe von Solikamsk, auch anderer Lagerstätten der Kalisalze an den östlichen Grenzen des Perm-Bassins (Inder-See, in der Nähe der Mündungen der Flüsse Ural und Emba) ausgesprochen. Einige Jahre später wurden diese Annahmen durch die Entdeckung der mächtigen Lagerstätten der Kalisalze in der Nähe von Ural-Emba bekräftigt. In der Sowjetunion wurden auch viele andere Vorkommen der Kalirohstoffe entdeckt, und unser Land rückte bezüglich der Vorkommen dieser Rohstoffe an die erste Stelle in der Welt.

In den Arbeiten von N. S. KURNAKOW, N. I. STEPANOW und anderen Forschern hat gleichzeitig auch die Methode der physikalisch-chemischen Analyse der Vielkomponenten-Systeme eine große theoretische Entwicklung erfahren, die bei der Untersuchung der Salzgleichgewichte so fruchtbringend angewandt wurde. Von den sowjetischen Gelehrten wurde weiterhin das Zeitelement in das physikalisch-chemische Diagramm eingeführt, das die breite Anwendung der kinetischen Methode in der physikalisch-chemischen Analyse zur Folge hatte. Wir können mit Recht behaupten, daß die sowjetische Schule der physikalisch-chemischen Analyse eine der bedeutendsten in der Welt ist.

Durch die Entdeckung von mächtigen Apatit-Nephelinvorkommen in den Chibinen auf der Halbinsel Kola durch die Expeditionen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR unter der Leitung von A. E. FERSMAN im Jahre 1925 ist die Sowjetunion zu neuen kolossalen Rohstoffvorräten gekommen. Die im wissenschaftlichen Institut für Düngemittel unter der Leitung von S. I. WOLFKOWITSCH ausgeführten Untersuchungen haben es ermöglicht, optimale Bedingungen der chemischen Verarbeitung der Apatite zu Phosphordüngemitteln zu ermitteln. Dies war keine einfache Aufgabe: Die ausländischen Firmen, die die Proben der Apatiterze zur Versuchsverarbeitung übernommen hatten, lehnten diese als unbrauchbar ab. Aus Apatitkonzentraten werden z. Z. Phosphatdüngemittel, Phosphorsäure, Fluorsalze und andere Erzeugnisse gewonnen. Die Nephelinsalze, die die Apatite begleiten, werden ebenfalls für die Gewinnung von Aluminiumoxyd, Soda, Pottasche, Zement und anderen Produkten ausgenutzt (I. A. TALMUD, N. I. WLODAWETSCH, F. N. STROKOW u. a.).

In der UdSSR wurde eine ganze Reihe Untersuchungen zur Beherrschung der Methode der Gewinnung synthetischen Ammoniaks, verschiedener Derivate desselben und auch der Salpetersäure durch die Ammoniakoxydation durchgeführt. Auf Grund dieser Untersuchung wurden mächtige Stickstoff-Mineraldünger-Kombinate in Beresniki, Kemerovo, Stalino-gorsk, Tschirtschik u. a. m. gebaut, die den Bedarf der Sowjetunion an Stickstoffverbindungen vollständig deckten. Wichtige Untersuchungen in der Kinetik der Ammoniaksynthese werden von I. P. SIDOROW, M. I. TEMKIN und anderen durchgeführt. Sie haben die Gleichung für die Geschwindigkeit dieser Reaktion ermittelt:

$$V = K_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}} \right)^{1-\alpha},$$

wo

K_1 = Konstante der Synthesegeschwindigkeit,

K_2 = Konstante der Geschwindigkeit des Ammoniakzerfalls,

P = entsprechender Partialdruck, α = Konstante sind.

Bei der Ermittlung der Gleichung wurden die Gase als ideale angenommen; beim Hochdruck muß in der Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit anstatt des Partialdruckes der Gase deren Fugazität stehen.

Die erwähnte Gleichung kann nur dann angewendet werden, wenn das System sich in einem Zustand befindet, der dem Gleichgewichtszustand nahe ist. Bei kleinerem Gehalt an Ammoniak geht dessen Synthese mit einer Geschwindigkeit, die dem Druck des Stickstoffes proportional ist, nach einer Gleichung erster Ordnung vor sich. Die Veränderung in der Reaktionsordnung ist durch die Veränderung im Bedeckungsgrad der Oberfläche mit adsorbiertem Stickstoff bedingt. Die Messungen der Synthese- und der Zersetzungsgeschwindigkeiten des Ammoniaks an verschiedenen Katalysatoren haben gezeigt, daß dieser Prozeß der oben erwähnten Gleichung mit α gleich 0,5 untergeordnet ist. Daraus folgt, daß die Stickstoffadsorption und -desorption Grenzstadien in der Bildung und dem Zerfall des Ammoniaks sind.

Sehr umfangreiche und verschiedenartige Arbeiten wurden von sowjetischen Chemie-Technologen in Zusammenarbeit mit den Agrochemikern in der Ausarbeitung neuer und der Vervollkommnung bereits vorhandener Methoden zur Gewinnung von stickstoffhaltigen konzentrierten Düngemitteln und Stickstoffverbindungen durchgeführt (D. N. PRJANISCHNIKOW, E. W. BRISKE, S. I. WOLFKOWITSCH u. a.).

Die sowjetischen Gelehrten haben sich auch mit den Problemen der Chemie der Schwefelsäure und dem Mechanismus der Reaktionen bei deren Bildung befaßt. K. M. MALIN hat die Oxydationsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds in der flüssigen Phase der Turmsysteme beim Fehlen des Sauerstoffes untersucht und hat dabei entdeckt, daß diese (die Oxydationsgeschwindigkeit) bei der Steigerung des Gehaltes an Schwefeldioxyd, bei der Konzentrationssteigerung der Stickstoffoxyde und bei der Steigerung des Wassergehaltes zunimmt. Die maximale Oxydationsgeschwindigkeit wird bei der Absorption des Schwefeldioxyds durch 57,6proz. Schwefelsäure, in welcher die Nitrosylschwefelsäure vollständig hydrolysiert wird, erreicht. Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der linearen Gasgeschwindigkeit, der Bewässerungsdichte und der Temperatur wurde von I. N. KUSMINICH untersucht.

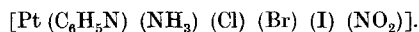
Als Ergebnis einer tiefeschürfenden Untersuchung der Theorie des Oxydationsprozesses von Schwefeldioxyd und der Annäherung des technologischen Prozesses an optimale Ergebnisse hat die Produktivität der Turmsysteme in den Schwefelsäure-Werken der SU in kurzer Frist um das mehrfache zugenommen.

Von großer und weitreichender Bedeutung waren die Forschungsarbeiten der sowjetischen Gelehrten auf dem Gebiete der edlen Metalle.

Noch im zaristischen Rußland hat L. A. TSCHUGAJEW mit einer systematischen Erforschung der komplexen Platinverbindungen begonnen. Aber eine besondere Bedeutung wurde seinen Arbeiten nach der Oktoberrevolution beigemessen. L. A. TSCHUGAJEW stellte eine Reihe neuer Komplexverbindungen des vierwertigen Platins, die Derivate seiner Amide, dar und widmete sich später dessen Hydrazin- und Hydroxylamin-Verbindungen. Er stellte erstmals das Chlorpentammin her und schuf damit eine Reihe von Ammoniakverbindungen des Platins, die von der Koordinationstheorie vorausgesehen wurde.

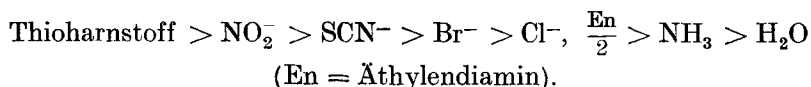
TSCHUGAJEWS Schüler — I. I. TSCHERNJAJEW, A. A. GRINBERG, W. W. LEBEDINSKI, N. K. PSCHENITZYN u. a. — führten seine Untersuchungen auf dem Gebiet der edlen Metalle weiter. W. W. LEBEDINSKI stellte erstmals die Mono-, Di-, Tri- und Tetrammine des dreiwertigen Rhodiums und ebenfalls auch die Rhodium-Verbindungen mit Thioharnstoff her. I. I. TSCHERNJAJEW hat die früher unbekanntenen cis-Isomeren des Platinsalzes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}_2$ synthetisiert, was ebenfalls die Schlüsse der Koordinationstheorie bekräftigen konnte. TSCHERNJAJEW hat auch die Synthesen einer Reihe optisch aktiver Platin-Komplexe durchgeführt. A. A. GRINBERG hat das zweite Isomere des Palladiumdiammins und neue Derivate des Palladiummonoammins hergestellt. W. I. GOREMIKIN hat die Hydrazin und Hydroxylamin enthaltenden Palladiumverbindungen beschrieben. Es wurden neue Iridiumverbindungen, darunter mit Thioharnstoff, hergestellt. O. E. SWJAGINTSCHEW und seine Mitarbeiter erhielten 1955 Nitroso-Nitrate des zweiwertigen Rutheniums. Dabei wurde festgestellt, daß Ruthenium aus Lösungen dieser Verbindungen durch verschiedene Reagenzien nicht abgeschieden werden kann, die es aus anderen Verbindungen leicht ausfällen. Diese Eigenschaften sind von großem Interesse für die Erklärung der Tatsache, daß es sehr schwer war, die radioaktiven Rutheniumisotope aus den Nitratlösungen, die bei der Verarbeitung des von Neutronen bestrahlten Urans hergestellt wurden, abzutrennen.

Die komplexen Platinverbindungen mit organischen Liganden wie Äthylen und Acetylen hat A. D. GELMAN dargestellt. In Zusammenarbeit mit L. N. ESSEN hat sie erstmals einen Komplex des vierwertigen Platins mit sechs verschiedenen Liganden in der inneren Sphäre hergestellt:



I. I. TSCHERNJAJEW entdeckte im Jahre 1926 den „Transeffekt“, eines der wichtigsten Gesetze der Komplexchemie im Laufe der letzten 50 Jahre. TSCHERNJAJEW hatte beobachtet, daß in Komplexverbindungen vom quadratischen oder oktaedrischen Typ die Bindungsfestigkeit eines

gegebenen Liganden gegenüber seinem Zentralatom von der Natur des Liganden abhängt, der sich in trans-Stellung befindet. Dies beeinflußt dessen Austausch durch andere Atome und Moleküle, die in einem geringeren Maße der trans-Wirkung ausgesetzt sind. Beim Studium der Verbindungen des zweiwertigen Platins stellte TSCHERNJAJEW fest, daß sich bei einer Ordnung der Liganden nach der Abnahme ihrer trans-Aktivität folgende Reihenfolge ergibt:



Mit noch stärkerer trans-Wirkung als Thioharnstoff wirken Äthylen, Propylen, Acetylen, Stickstoffoxyd, Kohlenmonoxyd und einige andere Liganden. Diese Gesetzmäßigkeit des Transeffekts ermöglicht es, den Reaktionsverlauf in der inneren Sphäre der Koordinationsstrukturen vor auszusehen. Sie spielte deshalb bei der Darstellung neuer Komplexverbindungen eine bedeutende Rolle. Die an den Verbindungen des zweiwertigen Platins entdeckte Gesetzmäßigkeit des Transeffekts wurde später mit Erfolg bei den Verbindungen des vierwertigen Platins (die Reihe der Abnahme der trans-Aktivität der Liganden ist hier etwas unterschiedlich), des zweiwertigen Palladiums, des dreiwertigen Rhodiums, Iridiums und Cobalts sowie anderer Elemente angewendet.

A. A. GRINBERG und F. M. FILINOW wandten erstmals die Methode des Isotopenaustausches unter Anwendung von radioaktiven Indikatoren zum Studium der relativen Beweglichkeit der Liganden in der inneren Sphäre von Platin- und Iridiumkomplexen an (s. unten). A. A. GRINBERG und seine Mitarbeiter führten eingehende Untersuchungen der sauer-basischen und Oxydations-Reduktions-Eigenschaften der Komplexverbindungen der Platinmetalle durch. Das hat ihnen ermöglicht, sowohl neue praktische Anwendungsmöglichkeiten festzustellen, als auch die theoretischen Kenntnisse über die Bindungsnatur der Liganden in der inneren Sphäre zu erweitern.

Als Ergebnis der oben erwähnten Untersuchungen wurden tausende neue Verbindungen der Platinmetalle gewonnen und neue originelle Wege zu deren Synthese ausgearbeitet. Die Entwicklung der Chemie der Platinmetalle hat ermöglicht, vervollkommnete Methoden zur Trennung und Reinigung dieser Elemente vorzuschlagen. Die genannten Arbeiten führten in der UdSSR zur Schaffung einer hervorragenden wissenschaftlichen Schule der Chemie der Komplexverbindungen und eines Kollektivs hervorragender Spezialisten in der Technologie und Reinigung der Platinmetalle.

Vor der Oktoberrevolution wurde in Rußland viel Rohplatin gewonnen, es gab aber keine Reinigungsmethoden für Platin und dessen Begleitmetalle im großtechnischen Maßstab. Auf Grund der Arbeiten der wissenschaftlichen Schule Tschugajew-Tschernjajew wurde in der Sowjetunion die Platinindustrie geschaffen, die unter Verarbeitung einheimischer Rohstoffe alle Platinmetalle, und zwar von hohem Reinheitsgrad, produziert.

Anfang der zwanziger Jahre wurde vor der jungen Sowjetrepublik die Aufgabe gestellt, eine eigene Produktion der seltenen Metalle, die für die Glühlampen-, radiotechnische und Eisenlegierungs-Industrien notwendig waren, aufzubauen.

1922 begannen T. M. SERBIN, G. A. MEERSON, V. I. SPITZIN u. a. im Laboratorium für anorganische Chemie der Moskauer Universität Untersuchungen über Chemie und Technologie des Wolframs und Molybdäns, die schon nach einigen Jahren erfolgreich abgeschlossen werden konnten und zu einem Verfahren zur Erzeugung von Wolfram- und Molybdändraht für die Glühlampenindustrie führten. In Fortführung dieser Arbeiten über schwerschmelzbare Metalle wurden Hartlegierungen auf der Basis von Wolframcarbid und anderen Verbindungen dieses Elementes hergestellt. Mit der Metallurgie des Niob und Tantal haben sich G. A. MEERSON, I. A. SCHLYGINA u. a. eingehend beschäftigt. Gleichzeitig wurden die Untersuchungen in der Chemie der erwähnten Elemente im großen Maßstab durchgeführt.

V. I. SPITZIN und seine Mitarbeiter führten eine Reihe Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie des Wolframs und des Molybdäns durch. Die Zusammensetzung der Isopolywolframate und der Isopolymolybdate, die mit verschiedenen Metallen gebildet werden, wurde ermittelt. Das ausführliche Studium der Entwässerungsprozesse vieler Aquopoly- und Heteropolyverbindungen zeigte die wichtige Rolle des Wassers im Gefüge dieser Stoffe. In den Arbeiten der letzten Jahre wurde weitgehend die Methode markierter Atome unter Anwendung radioaktiver und stabiler Isotope angewendet und eine neue Theorie der Koordinationsverbindungen der Aquopoly- und Heteropolyverbindungen unter Berücksichtigung der Oxoniumgruppierungen und der Wasserstoffbrücken vorgeschlagen, wobei als Liganden die Moleküle der entsprechenden Säuren oder Oxyde, z. B. H_2MoO_4 , MoO_3 , H_2WO_4 , WO_3 , angenommen werden.

A. V. LAPITSKI veröffentlichte eine Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiet der Niobate und Tantalate, und zwar über die Entwässerungsprozesse und die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen in Abhängigkeit von der Natur der in ihnen enthaltenen Kationen.

V. I. SPITZIN und G. F. SILINA erarbeiteten 1932 eine Methode zur Gewinnung von Beryllium und seinen Verbindungen und führten die Berylliumerzeugung im großtechnischen Maßstab ein.

A. V. NOWOSELOWA und ihre Mitarbeiter stellten viele Fluorkomplexverbindungen des Berylliums dar und untersuchten die physikalisch-chemischen Bedingungen ihrer Bildung. Es wurden bisher unbekannte kristalline Modifikationen des Berylliumfluorids, des Natriumfluoroberyllates und anderer Verbindungen entdeckt sowie neue Daten über die strukturellen und chemischen Analogien zwischen Fluoroberyllaten und den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle gewonnen. Bei der Entwicklung dieser Arbeiten wurden komplexe Verbindungen des Berylliumoxyacetates mit Ammoniak und den einfachsten Aminen der Fettreihe gewonnen. Man hatte dabei festgestellt, daß diese den „Einschlußverbindungen“ nahekommen.

Es ist leider unmöglich, im Rahmen des vorliegenden Berichtes über die Ergebnisse der Arbeiten, die in der UdSSR in der Chemie und chemischer Technologie des Lithiums, des Rubidiums und Caesiums, des Galliums, des Indiums und Thalliums, der Lanthanide, des Germaniums und anderer seltenen Elemente durchgeführt wurden, eingehender zu sprechen. Es ist nur zu betonen, daß diese Untersuchungen im großen Maßstab durchgeführt wurden, sehr viele wissenschaftlichen Unterlagen ergeben haben und zur Versorgung der Sowjetunion mit allen seltenen Elementen, die entweder praktisch oder theoretisch interessant sind, beigetragen haben.

Die sowjetischen Chemiker haben auch andere interessante Kapitel der anorganischen Chemie ausgearbeitet. In diesem Zusammenhang studierte P. P. BUDNIKOW Probleme des Calciumsulfates und stellte neue Arten der anorganischen Bindemittel her. I. V. TANANAJEW und seine Mitarbeiter untersuchten eingehend die Ferrocyanide vieler Elemente und stellten einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten ihrer Bildung fest. J. A. FLALKOW beschäftigte sich mit Koordinationsverbindungen, deren Zentralatom nichtmetallischen Charakter hat, wie Polyhalogeniden, Polysulfiden, Doppelhalogeniden des Phosphors, des Antimons und anderer Elemente, Halogen-Derivaten des Jods mit organischen Stoffen usw. G. G. URASOW und I. S. MOROSOW untersuchten die Chlorierungsprozesse der Sulfide, Oxyde und anderer Verbindungen und gaben eine theoretische Erklärung der Verarbeitungsprozesse einiger Erze nach dieser Methode. Neue Ergebnisse über die Zusammensetzung und die Struktur der Peroxyd-Verbindungen der Alkalimetalle hat I. A. KASARNOWSKI erhalten. Die Energetik der chemischen Reaktionen in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im Periodischen System entwickelte

A. F. KAPUSTINSKI, die Thermochemie und die kristallchemische Energetik der Komplexverbindungen — K. B. JATSCHIMIRSKI.

Große Anwendung in der heutigen Wissenschaft und Technik finden die radioaktiven Elemente. Im zaristischen Rußland wurden die Untersuchungen auf diesem Gebiet in ganz ungenügendem Maßstab durchgeführt und waren durch Fehlen von Radiumpräparaten erschwert. Die russischen Gelehrten wurden sich über die Bedeutung der Untersuchungen auf dem Gebiete der Radioaktivität schon damals klar. Im Jahre 1910 schrieb W. I. WERNADSKI: „In den Erscheinungen der Radioaktivität haben wir Quellen der Atomenergie, die um das millionenfache all die Quellen übertreffen, die der menschliche Verstand sich nur vorstellen konnte, vor dieser Quelle sind der Dampf, die Elektrizität, die Sprengkraft der chemischen Prozesse ein Nichts . . . Die Menschheit tritt in die Ära der Strahlen-Atom-Energie ein.“

Einer der ersten Aufträge der Sowjetregierung an die Akademie der Wissenschaften betraf 1918 die Radiumgewinnung aus den einheimischen Uran-Vanadin-Erzen. Diese schwierige Aufgabe wurde unter Leitung von V. G. CHLOPIN mit Erfolg gelöst, und im Jahre 1921 konnte in einer Radium-Versuchsanlage erstmalig Radiumbromid erhalten werden. Wenige Jahre später wurde aus diesem Rohstoff auch die Erzeugung reiner Uranverbindungen aufgenommen.

Die wissenschaftlichen Forschungsarbeiten in der Chemie radioaktiver Elemente waren anfangs im Radium-Institut der Akademie der Wissenschaften konzentriert, aber später wurden sie auch in anderen wissenschaftlichen Forschungsinstituten und Laboratorien entwickelt. Hauptsächlich galten die Untersuchungen V. G. CHLOPINS und seiner Schüler (I. E. STARIK, B. A. NIKITIN, A. E. POLESICKI, A. P. RATNER u. a.) den Vorgängen des Mitfällens radioaktiver Elemente aus verdünnten Lösungen. Sie haben es ermöglicht, den Mechanismus der fraktionierten Kristallisation, der — zu jeder Zeit — wichtigsten Methode zur Konzentrierung der Radioelemente, zu erklären, die später eine hervorragende Bedeutung in der analytischen Chemie erwarb. Es zeigte sich, daß das Radioisotop vom kristallinen Niederschlag nur dann mitgerissen wird, wenn es mit der Verbindung des Niederschlags isomorph ist. Auf Grund des quantitativen Studiums des fraktionierten Kristallisationsvorganges im großtechnischen Maßstab und bei umfangreichen Laboruntersuchungen wurde im Jahre 1924 das CHLOPINSche Gesetz entdeckt: Eine Mikrokomponente, die eine isomorphe Verbindung mit der festen Phase bildet, verteilt sich zwischen den Kristallen und der Lösung wie ein gelöster Stoff zwischen zwei sich nicht vermischenden Lösungsmitteln.

Für die quantitative Berechnung der Verteilung des Radiums zwischen den Kristallen des Bariumsalzes und der Lösung wurde folgende Formel vorgeschlagen:

$$\frac{x}{m} = K \frac{1-x}{v},$$

wo

x = Radiummenge, die in die Kristalle übergegangen ist,

m = Gewicht der festen Phase,

$1-x$ = Radiummenge, die in der Lösung geblieben ist, v = Volumen der Lösung,

K = Konstante, die für jedes Salzpaar kennzeichnend ist.

Wenn wir mit x und $1-x$ die entsprechenden Mengen der Mikrokomponente, die in die Kristalle übergegangen bzw. in der Lösung geblieben sind und mit y und $1-y$ die entsprechenden Mengen der Makrokomponente, die in die Kristalle übergegangen bzw. in der Lösung geblieben sind, benennen, so läßt sich der Verlauf der fraktionierten Kristallisation durch folgende Gleichung darstellen:

$$\frac{x}{y} : \frac{1-x}{1-y} = D,$$

wo D = Fraktionskoeffizient ist.

Die Untersuchungen umfaßten mehr als 30 Systeme, die als Mikrokomponenten Radium, Polonium, Radium-D (Pb^{210}) und andere Radioelemente, als Makrokomponenten Barium-, Blei-, Uran-, Cer- u. a. Salze enthielten und das Gesetz vollauf bestätigten.

Die sowjetische Radiumindustrie zog aus diesen Arbeiten die praktischen Folgerungen. Die Scheidungsverfahren des Radiums und des Bariums wurden bedeutend vervollkommnet und neue Arbeitsverfahren in der Technologie der radioaktiven Stoffe entwickelt. Diese wissenschaftlichen Untersuchungen haben außerdem ermöglicht, eine bedeutende Zahl von Radiochemikern auszubilden, die in einer verhältnismäßig kurzen Zeitspanne die wissenschaftliche Bedienung und praktische Entwicklung radiochemischer Betriebe der sowjetischen Atomindustrie sicherten.

V. G. CHLOPIN und B. A. NIKITIN wandten die Methoden der isomorphen Mitkristallisation unter Anwendung radioaktiver Indikatoren zum Studium des Isomorphismus zweiter Art an, wobei eine isomorphe Substitution bei gleicher chemischer Struktur der Stoffe, aber unabhängig von deren chemischer Analogie stattfindet (BaSO_4 — KMnO_4 , BaCrO_4 — KBF_4 , NaBr — PbS usw.).

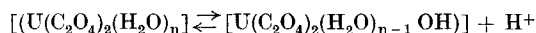
An den Beispielen der Systeme KClO_4 — $\text{Pb}^{210}\text{SO}_4$ und RbClO_4 — RaSO_4 bewiesen sie, daß bei Konzentrationen der Größenordnung $10^{-6}\%$ Blei und Radium sich dem Kristallgitter der Perchlorate nicht anschließen. Daraus folgt, daß für die isomorphen Substitutionen zweiter Art eine untere Grenze der Vermischung existiert. Die untersuchten Perchlorate

konnten aber das Radium- oder das Bleisulfat in dem Fall einschließen, wenn diese in Konzentrationen vorhanden waren, die für den Aufbau ihres eigenen Kristallgitters genügten. Folglich geht die Substitution im Falle eines echten Isomorphismus Ion für Ion, Atom für Atom, Molekül für Molekül vor sich; im Falle des Isomorphismus zweiter Art geht die Substitution mit ganzen Teilen des Kristallgitters von einer Elementarzelle bis zu einer größeren Zahl von Elementarzellen vor sich.

Diese CHLOPINSCHEN Arbeiten über die Verteilung der Mikrokomponente erlaubten einige neue theoretische Folgerungen zu ziehen: Wenn es bewiesen ist, daß ein System dem CHLOPINSCHEN Gesetz folgt, kann man behaupten, daß die Mikrokomponente mit der Makrokomponente isomorph ist und daß sie diese im Kristallgitter ersetzt. Von da an wurden Radioisotope erfolgreich zu Untersuchungen über Isomorphismus eingesetzt. Zum Beispiel ermöglichte die CHLOPINSCHEN Methode, instabile oder in äußerst geringfügigen Mengen vorliegende Verbindungen nachzuweisen und ihre Zusammensetzung und Struktur zu untersuchen.

B. A. NIKITIN wandte dieses Prinzip der isomorphen Kristallisation auch zum Studium der möglichen Verbindungen inerter Gase an. Auf diesem Weg hat er die Existenz von Verbindungen inerter Gase mit Wasser, Toluol, Phenol und Parachlorphenol nachgewiesen.

In der Sowjetunion wurde sehr umfangreich und eingehend die Chemie der wichtigsten natürlichen radioaktiven Elemente, des Urans und des Thoriums, untersucht. A. A. GRINBERG mit seinen Mitarbeitern hat bewiesen, daß das Oxalat des vierwertigen Urans, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, seine sauren Eigenschaften auf Grund der Dissoziation nach dem Schema:



aufweist.

Analog verhält sich Uranyloxalat, $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$. Thoriumoxalat, $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, weist praktisch keine sauren Eigenschaften auf.

I. I. TSCHERNJAJEW und seine Mitarbeiter synthetisierten eine Reihe neuer Uranoxalatkomplexe und arbeiteten die Methode zur Gewinnung der wasserfreien und der wasserhaltigen Uranylkarbonate aus.

V. I. SPITZIN, E. A. IPPOLITOWA u. a. haben die Eigenschaften von Uranaten der Alkalielemente untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß die thermische Beständigkeit dieser Elemente beim Übergang vom Lithiumuranat zum Caesiumuranat zunimmt. Die höchste Bildungswärme wurde aber für die Kalium- und Rubidiumuranate nachgewiesen. Die thermographischen und die röntgenspektrographischen Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Alkali-Karbonaten und Uranoxyden hat gezeigt, daß im ersten Reaktionsstadium bei einer Temperatur von etwa 500° gewöhnlich die Diuranate gebildet werden, die sich später, abhängig

vom Überschuß eines Reaktionspartners, entweder in normale Uranate oder in mehr saure Polyuranate umwandeln. Es wurden die basischen Uranate von der Zusammensetzung $Me_4^+UO_5$ gewonnen.

Eine Reihe von Autoren haben auch die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Peruranaten untersucht.

S. A. SCHTSCHUKAREW und seine Mitarbeiter haben die Uranchloride und -oxychloride untersucht. Es wurde dabei das Oxychlorid des dreiwertigen Urans — $UOCl$ — gewonnen. Auch wurde die Reduktion der Thoriumhalogenide mit Hilfe von Wasserstoff studiert. Es wurden die Eigenschaften von $ThCl_3$ und $ThBr_3$ beschrieben.

Verschiedene Autoren haben viele neue Komplexverbindungen des Urans mit organischen Stoffen — 1,3-Diketonen, Benzoylacetone, SCHIFF-schen Basen u. a. — hergestellt. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Arbeiten zum Studium der Wechselwirkung der Uranyl-nitrate mit organischen Lösungsmitteln (W. M. WDOWNENKO u. a.).

Auch andere natürliche radioaktive Elemente werden von den Gelehrten untersucht. B. N. LASKORIN hat ein bequemes Verfahren der chromatographischen Trennung des Bariums und des Radiums ausgearbeitet. I. E. STARIK und L. D. SCHELDINA schlagen vor, das Mitfällen des Protaktiniums mit mandelsaurem Zirkonium als eine gute Methode zu dessen radiochemischer Reinigung und analytischer Bestimmung anzuwenden. A. K. LAWRUCHINA u. a. studierten die Extraktionsmethode zur Abtrennung des Aktiniums aus den Uranerzen und dessen Bestimmung nach sekundär entstandenem Fr^{223} .

Die Entwicklung der Atomindustrie und der Technik zur Beschleunigung der Elementarteilchen in der UdSSR hat die Transurane und die Spaltelemente zugänglich gemacht. Auch auf diesem Gebiete wurden viele Untersuchungen durchgeführt.

A. D. GELMAN und ihre Mitarbeiter untersuchten die Zusammensetzung der Oxalatkomplexe des dreiwertigen Plutoniums und bestimmten deren Instabilitätskonstanten mittels der Methode des Ionenaustausches. Durch die spektrophotometrische Methode wurde die Komplexbildung im System Neptunylion—Acetation studiert. Es wurde ein chemisches Verfahren zur Gewinnung des dreiwertigen Neptuniums unter Anwendung des Rongalits als reduzierendes Mittel vorgeschlagen. Es wurde die Beständigkeit des vierwertigen Plutoniums in salpetersaurer Lösung untersucht. Es wurde bewiesen, daß $Pu(VI)$ unter diesen Bedingungen beständig ist; $Pu(IV)$ disproportioniert unter Bildung von $Pu(III)$ und $Pu(V)$, und $Pu(V)$ disproportioniert in $Pu(IV)$ und $Pu(VI)$. Daneben geht eine Reihe von Begleitreaktionen vor sich. Der Grad der Disproportionierung von $Pu(IV)$ nimmt mit der Konzentrationsver-

ringerung der Wasserstoffionen zu; für Pu(V) wurde das Gegenteil bewiesen.

Es wurden auch die Zusammensetzung und die Dissoziationskonstanten der Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure mit Pu(III), Pu(V) und Am(III) mit den Methoden des Ionenaustausches untersucht.

Es wurde die Methode zur Trennung des Americiums aus den Spaltlösungen, die die Fraktion der seltenen Erden enthalten, studiert (G. N. JAKOWLEW). Zu diesem Zweck wird das Mitfällen des Americiums mit Kaliumuranyltrikarbonat, $K_4[UO_2(CO_3)_3]$, ausgenutzt. Das Americium wird vorläufig bis zum fünfwertigen Zustand oxydiert. Es wurde der Disproportionierungsverlauf von Am(V) nach dem Schema: $3 AmO_2^+ + 4 H^+ \rightleftharpoons 2 AmO_2^{2+} + Am^{3+} + 2 H_2O$ studiert. Die spektrophotographische Untersuchung des Verhaltens der Americium-Ionen in Lösung bewies die Selbstreduktion des Am(V) bis zum Am(III) durch die Produkte der Wasserzersetzung unter der Wirkung der Americiumstrahlung. Analog wird das Am(VI) bis zum Am(V) reduziert.

P. I. ARTJUCHIN u. a. studierten die Selbstreduktion des Plutoniums(VI) in Lösungen und schrieben diese Erscheinung seiner Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd zu, das unter der Wirkung der α -Strahlung auf das Wasser entsteht. W. W. FOMIN u. a. bewiesen, daß sich die Oxalate von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) bei der Aufbewahrung durch Einwirkung der α -Strahlung des Plutoniums unter Bildung von Kohlenmonoxyd zersetzen. Dabei verwandeln sich die Oxalate in die Karbonate und teilweise auch in die Oxyde.

In der Sowjetunion wurden auch Arbeiten in der Chemie der fernen Transplutoniumelemente durchgeführt. Eine Gruppe sowjetischer Forscher (L. Y. GUSEWA, K. W. FILIPPOWA u. a.) haben die Versuche zur Gewinnung der Einsteinium- und der Fermium-Isotope durch Bombardierung des Urans mit Stickstoff- und Sauerstoffionen im Zyklotron mit einem Magnetdurchmesser von 150 cm durchgeführt. Die Trennung der dabei gewonnenen Transplutoniumelemente wurde auf chromatographischem Wege durchgeführt. Gleichzeitig wurden auch die dabei entstandenen Californium-, Berkelium- und Curium-Isotope identifiziert.

Im Jahre 1957 entdeckten G. N. FLEROW, S. M. POLIKANOW u. a. bei der Bestrahlung des Plutoniums-241 mit einem intensiven Strom der fünffach geladenen Ionen des O^{16} mit Hilfe von photographischen Platten α -Teilchen mit der Energie 8–9 MEV, die dem Element Nr. 102 zugeschrieben wurden.

Sehr viele Untersuchungen wurden in der Sowjetunion in der Chemie der Uranspaltprodukte durchgeführt. N. E. BRESCHNEWA mit ihren Mitarbeitern hat die Komplexmethode zur Trennung der Spaltelemente aus den Abfällösungen der radiochemischen Betriebe ausgearbeitet. Unter den Spalt-Radioisotopen zog das Caesium-137 große Aufmerksamkeit der sowjetischen Forscher auf sich. B. A. SAITZEW, A. I. GRIWKOWA, E. I. MALININA u. a. arbeiteten die Methode zur Gewinnung dieses Isotops aus hochaktiven Quellen aus. Aus dem Gemisch der Spaltelemente wird das Caesium-137 durch Mitfällen mit Nickel-Kalium-Ferrocyanid abgetrennt. Das gewonnene Konzentrat wird mehrmals abwechselnd der Säure- und der Alkali-Behandlung unterworfen. Der unlösliche Rest wird geglüht und das Caesium durch Wasser praktisch vollständig ausgelaugt. Dann geht das Caesium in die Form des Chlorides über, das, wenn notwendig, zusätzlich chemisch gereinigt wird. Die genannte Methode gibt die Möglichkeit, die Präparate des Caesiums-137 mit einer spezifischen Aktivität von 20 Curie/g bei einem radiochemischen Reinheitsgrad von 99,9% zu gewinnen.

V. I. SPITZIN und A. F. KUSINA arbeiteten eine bequeme Methode zur Trennung des Techneciums-99 aus mit Neutronen bestrahltem Molybdänsäureanhydrid aus und erhielten dieses Element radiochemisch rein in Milligramm-Mengen. Zur Trennung von Molybdän wurde die Technecium-Adsorption auf dem Niederschlag von Magnesiumphosphat in Ammoniak angewendet. Die Endreinigung wurde mittels der chromatographischen Methode durchgeführt.

Radiochemische Untersuchungen haben eine wichtige Rolle beim Studium der Spaltung der Atomkerne unter der Wirkung von Elementarteilchen mit hoher Energie gespielt. Spezielle Methoden der radiochemischen Analyse wurden zwecks Trennung und Identifizierung der radioaktiven Isotope ausgearbeitet.

A. P. WINOGRADOW und seine Mitarbeiter (I. P. ALIMARIN, W. I. BARANOW, A. K. LAWRUCHINA u. a.) haben Arbeiten zum Studium der Spaltprodukte des Kupfers, Silbers, Wismuts und anderer Elemente durch schnelle Teilchen — Protonen und Neutronen — mit einer Energie von 100—700 MEV ausgeführt. Durch die Anwendung der Präzisionsmethoden der radiochemischen Analyse wurden einige zehn neue radioaktive Isotope entdeckt und die Ausbeuten einzelner Isotope bei verschiedenen Kernumwandlungen (Spaltung usw.) berechnet. So z. B. wurde bei der Bestrahlung des Urans durch Protonen mit einer Energie von 480 MEV die Ausbeute von 240 Isotopen (hauptsächlich von Sr^{89} bis Eu^{154}) berechnet. Bei der Thoriumbestrahlung wurden 244 Isotope (von Se^{83} bis Eu^{152}) und bei Wismut 252 Isotope (von Ga^{72} bis Ba^{129})

nachgewiesen. Die Kurven der Ausbeute verschiedener nach der Ordnungszahl angeordneter Isobaren weisen eine Kuppelform auf. Ihre Breite beträgt 2 bis 3 Einheiten der Ordnungszahl. Für die Spaltung der Kerne durch Teilchen hoher Energie ist eine konstante Verteilung der Ladung, unabhängig von der Massenzahl der Spaltstücke und der Ordnungszahl der sich teilenden Kerne, kennzeichnend. Auf Grund der genannten Arbeiten wurde der Spaltungsmechanismus bei Uran- und Thoriumkernen unter der Einwirkung von Teilchen hoher Energie erklärt. Dieser Mechanismus ist offensichtlich gemischt: Der angeregte Kern verdampft eine bestimmte Zahl der Neutronen, dann beginnt der Teilungsprozeß. Die dabei entstandenen angeregten Teilchen verdampfen ihrerseits Neutronen.

Die organische Chemie hat in der Sowjetunion kolossale Erfolge erreicht. Zur Zeit der Oktoberrevolution hatte sie solche hervorragende Leiter wie N. D. SELINSKI, A. E. FAWORSKI, A. E. TSCHITSCHIBABIN, die nach der Schaffung besserer Bedingungen für ihre wissenschaftliche Arbeit ihre Untersuchungen weitgehend ausdehnen und ihre Schüler ausbilden konnten.

Für die Moskauer Schule der organischen Chemiker von N. D. SELINSKI ist ein weitgehendes Studium verschiedener Klassen von Kohlenwasserstoffen und deren katalytischer Umwandlungen kennzeichnend. Diese Untersuchungen führten zur Veränderung der Ansichten über die Reaktionsfähigkeit der aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Entdeckung der Prozesse ihrer gegenseitigen Umwandlung unter Anwendung bestimmter Katalysatoren und entsprechender Temperaturbedingungen hat den Rohstoffbedarf der Industrie der organischen Synthese durch Umwandlung aliphatischer und alicyclischer Kohlenwasserstoffe in wertvolle aromatische gedeckt. Die Ansammlung umfangreichen experimentellen Materials hat andererseits günstige Bedingungen für umfassende theoretische Verallgemeinerungen auf dem Gebiete der organischen Katalyse geschaffen, die ihren Ausdruck in der Schaffung der Multiplettheorie fanden (A. A. BALANDIN).

Gleichzeitig wurden viele neue Kohlenwasserstoffe gewonnen und deren physikalisch-chemische Eigenschaften studiert. Einer umfassenden chemischen Untersuchung wurden auch verschiedene Erdölvorkommen der UdSSR unterworfen, wobei die Reinigungs- und Verarbeitungsmethoden des Erdöls und der aus diesem gewonnenen Erzeugnisse untersucht und vervollkommen wurden (N. D. SELINSKI, S. S. NAMJOTKIN u. a.).

Ganz kurz seien die wichtigsten Arten der katalytischen Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe erwähnt, die von N. D. SELINSKI und seinen Schülern entdeckt wurden.

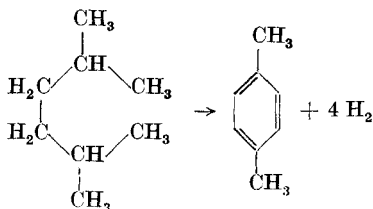
Die Dehydrierungskatalyse der acyclischen Kohlenwasserstoffe hat sehr gute Ergebnisse gezeigt. Als Katalysatoren dienen auf aktivierter Kohle niedergeschlagenes Platin oder Palladium, oder Nickel auf Aluminiumoxyd. Unter bestimmten Temperaturbedingungen (bei 300°) gehen die Reaktionen vollständig vor sich, z. B. verwandelt sich Cyclohexan in Benzol. Analog verhalten sich Homologe des Cyclohexans und des Dekahydronaphthalins (N. D. SELINSKI, N. I. SCHUIKIN, J. K. JURJEV u. a.). Am leichtesten geht dieser Vorgang bei sechsgliedrigen cyclischen Kohlenwasserstoffen vor sich. Unter strengeren Bedingungen lassen sich auch die gesättigten Fünfring-Kohlenwasserstoffe dehydrieren. Beim Vorliegen eines Kohlenwasserstoffgemisches wird eine teilweise Dehydrierung von Sechsring-Kohlenwasserstoffen beobachtet, während andere Ringsysteme unverändert bleiben. Die Anwendung der Dehydrierungskatalyse auf die Naphthen-Erdöl-Kohlenwasserstoffe zwecks deren Aromatisierung hat eine wichtige technische Verwendung gefunden (N. D. SELINSKI, N. I. SCHUIKIN, S. S. NOWIKOW). Der amerikanische Prozeß der katalytischen Verarbeitung der Erdölfractionen zu einem Motorbrennstoff — „platforming“ — beruht eigentlich auf Schlußfolgerungen aus den Arbeiten von N. D. SELINSKI und seinen Mitarbeitern.

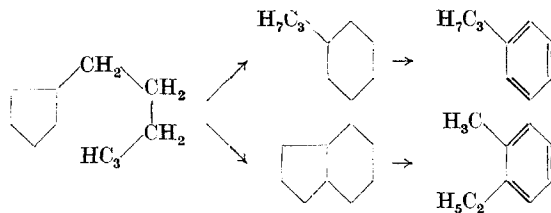
Die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden mit Oxyd-Katalysatoren bei Temperaturen von 500—600° in Olefine und weiter in Diolefine umgewandelt (N. D. SELINSKI, A. A. BALANDIN, O. K. BOGDANOWA u. a.). So z. B. verwandelt sich Butan in Butylen und weiter in Butadien:



Analog verwandelt sich Äthylbenzol in Styrol.

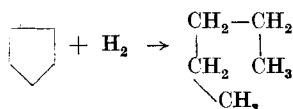
Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die nicht weniger als sechs Kohlenstoffatome in der Kette enthalten, und ebenso die Alkylcyclopentane werden auf platinierter Kohle oder auf Oxyd-Katalysatoren unter Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe (B. A. KASANSKI, A. F. PLATE, B. L. MOLDAWSKI u. a.) dehydriert:





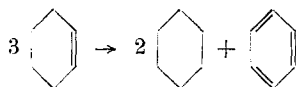
Bei 310° geht auf dem Platin-Katalysator die Cyclisierung der Kohlenwasserstoffe der Fett-Reihe in alicyclische vor sich (B. A. KASANSKI, A. L. LIEBERMANN u. a.). 2,2,4-Trimethylpentan wandelt sich in 1,1,3-Trimethylcyclopentan, n-Heptan in 1,2-Dimethylcyclopentan und Äthylcyclopentan um.

Auch der umgekehrte Prozeß, die Umwandlung der Alicyclen in gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fett-Reihe, wurde festgestellt (N. D. SELINSKI, B. A. KASANSKI und A. F. PLATE). So verwandelt sich z. B. Cyclopentan bei 290° in Gegenwart platinierter Kohle in n-Pentan:



Cyclopropan und Cyclobutan lassen sich leichter hydrieren als Cyclopentan.

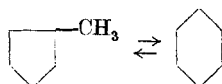
Bedeutendes Interesse besitzt die sogenannte nicht umkehrbare Katalyse, bei der die ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffe disproportionieren, indem sie sich in ein Gemisch der gesättigten alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe umwandeln (N. D. SELINSKI, B. A. KASANSKI, R. J. LEWINA u. a.). So z. B. wandelt sich Cyclohexen in Gegenwart Platin oder Palladium bereits bei Zimmer-temperatur in Cyclohexan und Benzol um:



Dieser Reaktion lassen sich verschiedene ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit sechsgliedrigen Ringen, darunter auch die mono- und bicyclischen Terpene, unterwerfen.

Eine Reihe von Untersuchungen wurde den Isomerisierungen cyclischer Kohlenwasserstoffe gewidmet. Bei Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 oder AlBr_3 geht die Umwandlung von cis-Dekalin in trans-Dekalin, von cis-Hydrindan in trans-Hydrindan leicht vor sich (N. D. SELINKI, M. B. TUROWA-POLJAK). Bei niedriger Temperatur (unter 100°) werden die Homologen des Cyclopentans in Homologe des Cyclohexans umgewandelt, und bei höherer Temperatur geht der umgekehrte Prozeß

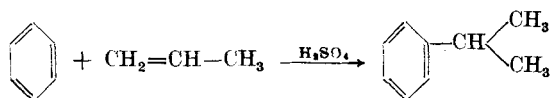
vor sich. So z. B. verwandelt sich das Methylcyclopentan in Cyclohexan, wobei das Gleichgewichtsgemisch beider Kohlenwasserstoffe (mit Vorherrschen des zweitgenannten Kohlenwasserstoffs) gebildet wird:



Andere Homologe des Cyclopentans wandeln sich in das Gemisch der methylierten Cyclohexane, z. B. Dimethylcyclopentan in Methylcyclohexan um.

Auch die Isomerisierung der normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffe läßt sich mit dem Übergang in Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette durchführen (A. D. PETROW). R. J. LEWINA hat die katalytische Isomerisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe beschrieben, die von einer Verschiebung der Doppelbindung und einer Veränderung der Kettenstruktur begleitet wird. So z. B. verwandelt sich Okten-1 in ein Gemisch der isomeren Methyl-heptene (Katalysator: Berylliumoxyd).

Von großer technischer Bedeutung sind die in der Sowjetunion durchgeführten umfangreichen Untersuchungen der Reaktionen der Kohlenwasserstoffalkylierung. A. W. TOPTSCHIEW, J. G. MAMEDALIEW, K. P. LAWROVSKI und andere studierten die Alkylierung der aromatischen und der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe durch Olefine. Die Gewinnung von höchsten Benzolhomologen durch Alkylieren des Benzols mit Olefinen unter geringem Druck in Gegenwart von Schwefelsäure hat sich als möglich erwiesen, z. B.:



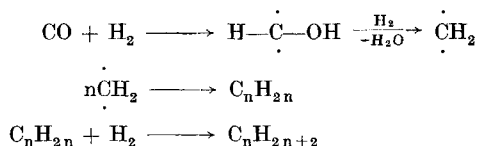
Als Katalysatoren in derartigen Reaktionen können AlCl_3 , verschiedene Alumosilikate und natürliche Tone und auch Bortrifluorid und dessen Komplexverbindungen angewandt werden. Auf Grund dieser Prozesse wurde die Herstellung einiger Arten von Motorenbenzinstoffen und wertvollen Halberzeugnissen für die chemische Industrie organisiert.

Die katalytische Alkylierung der Isoparaffine durch Olefine hat ebenfalls große praktische Bedeutung. Erstmals wurde dieser Prozeß von W. N. IPATIEW durchgeführt, indem er als Katalysator AlCl_3 benutzte. Die Anwendung von Bortrifluorid und dessen Komplexen hat sich als bequemer erwiesen, da sie keine Nebenreaktionen hervorrufen. Der Mechanismus dieser Reaktionen wurde eingehend von A. W. TOPTSCHIEW und seinen Mitarbeitern untersucht.

Eine große Zahl von Untersuchungen wurde im Zusammenhang mit dem Problem des Krackverfahrens der Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Die thermische Erdölverarbeitung wurde in Rußland bereits in der zweiten Hälfte des XIX. Jahrhunderts gründlich studiert. Die Hauptprinzipien des gegenwärtigen thermischen Krackverfahrens wurden von W. G. SCHUCHOW im Jahre 1890 ausgearbeitet, aber im großtechnischen Maßstab erst viel später in den USA verwirklicht. Die Idee des katalytischen Krackverfahrens keimte schon in frühen Arbeiten von N. D. SELINSKI auf, der im Jahre 1918 das Aluminiumchlorid als Katalysator zur Spaltung schwerer Kohlenwasserstoffe anwandte. Während des Bürgerkrieges wurde die Aufgabe gestellt, die Vorräte an Solarölen, die in Zentralrayons des sowjetischen Rußlands vorkamen, in Benzin umzuwandeln. Vom ersten Planjahrünft an spielte die Gewinnung des Krackbenzins in der Volkswirtschaft der UdSSR eine bedeutende Rolle. Auf dem Gebiete der Theorie und des Mechanismus der Reaktionen des thermischen und katalytischen Krackverfahrens wurden wertvolle Resultate von A. W. FROST, A. I. DINCES, W. W. WOEWODSKI und anderen Autoren erhalten, die die Kohlenwasserstoffpyrolyse als einen Radikalkettenprozeß betrachteten. Eine neue Schnellmethode des katalytischen Krackverfahrens zur Gewinnung hochqualitativer Erzeugnisse aus Erdöl arbeitete K. P. LAWROWSKI aus.

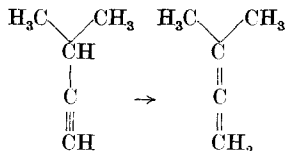
Die sowjetischen Forscher haben die Methoden zur Synthese spezieller Kohlenwasserstoffe, zum allseitigen Studium ihrer Eigenschaften und technischen Charakteristiken sehr gründlich ausgearbeitet (B. A. KASANSKI, A. D. PETROW u. a.).

Eine Reihe von Untersuchungen wurde in der katalytischen Synthese der Kohlenwasserstoffe aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff durchgeführt (N. D. SELINSKI, B. A. KASANSKI, J. T. EIDUS u. a.). Es hat sich dabei erwiesen, daß bei der Umsetzung des Kohlenmonoxyds mit Wasserstoff Methylenradikale entstehen. Eine Polyrekombination der letzteren führt zur Bildung einer Kohlenwasserstoffkette:



Einen außerordentlichen Beitrag zur Entwicklung der Chemie der Acetylen- und Dien-Kohlenwasserstoffe leisteten A. E. FAVORSKI und seine Schüler. Die Arbeiten dieser Schule haben ihren Anfang noch vor der Revolution genommen, als FAVORSKI die Acetylen-Allen- und die Allen-Dien-Umlagerungen der Kohlenwasserstoffe der

Reihe C_nH_{2n-2} bei der Einwirkung von alkoholischen Alkali entdeckte. Weitere Untersuchungen führten zur Bestimmung der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten in ähnlichen Umlagerungen, die sich als typische Allyl-(α, γ)-Umlagerungen erwiesen haben, so z. B. für das Isopropylacetylen:



In einer Reihe von Fällen gehen kompliziertere Umlagerungen mit einer weiteren Wanderung der doppelten oder dreifachen Bindung vor sich.

A. E. FAWORSKI entdeckte eine neue Art der Isomerisierung, die es ermöglichte, Chlorketone in Säuren der Acrylreihe umzuwandeln. Wie bekannt, spielen zur Zeit diese ungesättigten Säuren eine wichtige Rolle bei der Gewinnung organischen Glases und synthetischen Kautschuks. Die von FAWORSKI vor 50 Jahren entdeckte Reaktion der Anlagerung von Alkohol an Acetylen wurde zur Methode der Gewinnung verschiedenartiger einfacher Vinylalkohole, die heute als wichtige Rohstoffe für die Synthese von Polymerisaten betrachtet werden können.

Nach der Oktoberrevolution befaßte sich FAWORSKI mit großer Energie mit den Fragen der Kautschuksynthese und schlug eine einfachere Methode zur Gewinnung des Isoprens aus Aceton und Acetylen vor, als sie im Ausland (dabei aber ebenfalls auf Grund der von FAWORSKI früher beschriebenen Reaktionen) verwirklicht wurde. Dem Isopren-Kautschuk gehört bei einer verbilligten Gewinnung des Acetylen eine große Zukunft. FAWORSKI hat ebenfalls wesentliche Verbesserungen in der Methode der Gewinnung des Chlorbutadien-Kautschuks (Chloropren) vorgeschlagen.

Die von FAWORSKI entdeckte Reaktion der Bildung von Acetylenalkoholen bei der Umsetzung von Acetylen oder Phenylacetylen mit Ketonen bei Gegenwart von Ätzkali hat ihre glänzende Entwicklung in den Arbeiten von I. N. NASAROW gefunden. Im Ergebnis einer breiten Entwicklung von Synthesen auf der Grundlage des Vinylacetylen und verschiedenartiger Ketone gewann NASAROW eine große Zahl neuer wertvoller organischer Verbindungen.

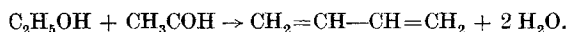
A. E. FAWORSKI und M. F. SCHOSTAKOWSKI haben einfache Methoden zur Synthese der Vinyl-Ester ausgearbeitet, die es ermöglicht haben, diese in der Volkswirtschaft anzuwenden.

Eine hervorragende Rolle in sowjetischen Arbeiten über synthetischen Kautschuk haben die Arbeiten des Schülers von A. E. FAWORSKI,

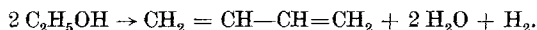
S. W. LEBEDEW, gespielt. Noch in der Zeit vor der Revolution studierte LEBEDEW die Prozesse der Diolefinpolymerisation auf dem Gebiet des Butadiens, Isoprens und Diisopropenyls. Gleichzeitig wurden von ihm kautschukähnliche Polymere aus den genannten Stoffen gewonnen. Nach der Oktoberrevolution hat LEBEDEW seine besondere Aufmerksamkeit der Ausarbeitung der Methoden zur Gewinnung von Butadien (aus Alkohol) und dessen Polymerisation zu Kautschuk geschenkt. Vor diesen Arbeiten von LEBEDEW wurde das Butadien (nach I. I. OSTROMISLENSKI) in zwei Stufen dargestellt: Der Alkohol wurde zunächst zu Acetaldehyd dehydriert:



und dann durch Kondensation von Alkohol und Aldehyd unter Dehydratisierung Butadien gewonnen:



1926—28 hat LEBEDEW einen besseren Einstufen-Prozeß mit einem gemischten dehydrierenden und dehydratisierenden Katalysator ausgearbeitet:



Gleichzeitig hat LEBEDEW auch die Methode der Polymerisation des Butadiens zu Kautschuk mit Hilfe von metallischem Natrium ausgearbeitet. 1930 wurde ein Versuchswerk nach LEBEDEWS Verfahren gebaut, und ab 1932 wurde in der UdSSR mit der Herstellung des Natrium-Butadien-Kautschuks im großtechnischen Maßstab begonnen. Diese Produktion deckte den gesamten Bedarf der Volkswirtschaft der SU an Kautschuk.

Die Schüler und die Mitarbeiter von LEBEDEW haben die Vervollkommnung des von ihm ausgearbeiteten Prozesses fortgesetzt. Dieser Prozeß ist in unserem Lande auch heute für die Gewinnung des synthetischen Kautschuks der beste, obwohl in der letzten Zeit die Gewinnung auch anderer Elastomere („kalte“ und „warme“ Copolymere des Butadiens mit Alkohol, Methylstyrol und anderen Produkten; Polyisopren-, Chloropren-, Polysiloxan- u. a. Kautschukarten) organisiert worden ist. Z. Z. werden in der SU insgesamt 20 Arten synthetischen Kautschuks gewonnen.

Eine der wichtigsten Richtungen der sowjetischen organischen Chemie ist die Chemie der gemischt-organischen Verbindungen. Zur Entwicklung dieser Chemie haben die besonders wichtigen Arbeiten der Schule von NESMEJANOW beigetragen.

Gemischt-organische (metallorganische) Verbindungen wurden von russischen Chemikern bereits in der Zeit vor der Oktoberrevolution

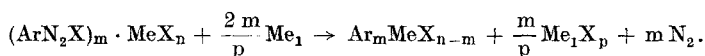
studiert. Ende des vorigen Jahrhunderts haben A. M. BUTLEROW und A. M. SAIZEW die metallorganischen Verbindungen zur organischen Synthese angewandt. Magnesiumorganische Verbindungen hat W. W. TSCHELINZEW untersucht. P. P. SCHORJIGIN hat interessante Reaktionen der Metallierung entdeckt, und A. E. ARBUSOW ist einer der Gründer der organischen Phosphorchemie. Aber einer stürmischen Entwicklung erfreut sich die Chemie der gemischt-organischen Verbindungen erst seit 30–40 Jahren des jetzigen Jahrhunderts.

Der Grundstein zu den Untersuchungen auf dem Gebiete der gemischt-organischen Verbindungen wurde in der Sowjetzeit durch die Arbeiten von A. N. NESMEJANOW, K. A. KOTSCHESCHKOW, G. A. RASUWAJEW und W. N. IPATJEW (1927–1932) gelegt. Später nahmen an diesen Arbeiten R. CH. FREIDLINA, O. A. REUTOW, I. F. LUZENKO, A. E. BORISOW, N. K. KOTSCHETKOW u. a. teil. Die Chemie der phosphororganischen Verbindungen wurde von der Schule von A. E. ARBUSOW und B. A. ARBUSOW und ebenfalls auch von M. I. KABATSCHNIK und seinen Mitarbeitern untersucht. Die siliciumorganischen Verbindungen wurden von B. N. DOLGOW und K. A. ANDRIANOW, die Chemie der Siliciumkohlenwasserstoffe von A. D. PETROW, die Chemie der organischen Fluorverbindungen von I. L. KNUNJANZ untersucht.

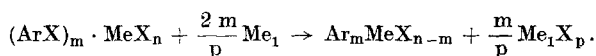
Die Entwicklung der gemischt-organischen Chemie in der UdSSR hatte das Ziel des Studiums möglicher Strukturen und der Eigenschaften der diesen Strukturen entsprechenden Verbindungen, der Ausarbeitung neuer Synthesemethoden und der Wege zur praktischen Ausnutzung neuer Stoffe. Es wurden organische Verbindungen vieler Elemente untersucht:

Li, Na, Mg, Zn, Cd, Hg, B, Al, Tl, Si, Ti, Zr, Ge, Sn, Pb, Cr, P, As, Sb, Bi, Br, I, F, Fe, Pt.

Die sowjetischen Chemiker haben verschiedenartige Methoden zur Synthese gemischt-organischer Verbindungen ausgearbeitet. Im Jahre 1929 hat A. N. NESMEJANOW nach dem Beispiel einer Synthese quecksilberorganischer Verbindungen die Methode der Diazonium-Doppelsalze gefunden, die sich vollkommen bewährte:



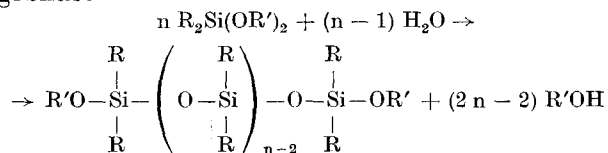
Die erwähnte Methode wurde, außer für Quecksilberverbindungen, auch auf die Synthese der organischen Derivate von Blei, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut und Thallium angewandt. Eine analoge Methode der Doppel-Halogen-Salze wurde von O. A. REUTOW für die Verbindungen von Quecksilber, Blei, Antimon und Wismut entdeckt:



Von A. N. NESMEJANOW und seiner Schule wurden im weiteren auch andere Methoden zur Gewinnung gemischt-organischer Verbindungen ausgearbeitet: die Synthese aromatischer „Onium“-Verbindungen durch die „Verpflanzung“ des Arylkations, die Hydrazon-Methode, die Methode der Anlagerung der Quecksilber- und Antimonhalogenide an Acetylen u. a. m. G. A. RASUWAJEW mit seinen Mitarbeitern hat die Synthese metallorganischer Verbindungen durch die von den Peroxyden gebildeten Radikale (z. B. bei dem Zerfall der Peroxyde oder als Ergebnis photochemischer Prozesse) studiert. Vor kurzem hat K. A. KOTSCHESCHKOW mit seinen Mitarbeitern eine interessante Methode zur Gewinnung der zinnorganischen Verbindungen durch Reaktion von metallischem Zinn und Halogenalkylen unter der Wirkung der Gamma-Strahlung von Cobalt-60 gefunden.

Einer der Hauptwege in der Synthese phosphororganischer Verbindungen ist die Reaktion der ARBUSOW-Umlagerung (Umlagerung der Ester der phosphorigen Säure unter der Wirkung von Halogenalkylen), die von A. E. ARBUSOW noch vor der Oktoberrevolution entdeckt wurde. Später wurde diese Methode sehr intensiv ausgearbeitet. Andere Methoden zur Synthese der phosphororganischen Verbindungen, die von A. E. ARBUSOW und seiner Schule vorgeschlagen wurden, sind die Reaktion der Aldehyde und Ketone mit Dialkylphosphiten, die Methode der Anlagerung dialkylphosphoriger Säuren an ungesättigte Verbindungen u. a. m. Eine Reihe von Synthesemethoden phosphororganischer Verbindungen wurden von M. I. KABATSCHNIK mit seinen Mitarbeitern ausgearbeitet.

Eine stürmische Entwicklung haben in der letzten Zeit dank der Entdeckung der polymeren Organosiloxane durch K. A. ANDRIANOW im Jahre 1937 die synthetischen Methoden auf dem Gebiete silicium-organischer Verbindungen genommen. Bei einer unvollständigen Esterhydrolyse der Kieselsäureester werden Polymerketten aus Gliedern $-\text{Si}-\text{O}-$ gebildet:



Diese Produkte haben eine mannigfaltige praktische Anwendung gefunden.

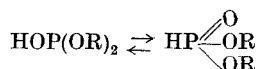
In der letzten Zeit haben A. N. NESMEJANOW und seine Schule neue synthetische Methoden auf dem Gebiete der Ferrocenderivate ausgearbeitet.

Umfangreiche Untersuchungen sowjetischer Chemiker betreffen die Anwendung von magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen in der Synthese (A. P. TERENTJEW, A. N. NESMEJANOW, A. D. PETROW, A. E. ARBUSOW, J. S. SALKIND u. a.). K. A. KOTSCHESCHKOW und seine Mitarbeiter haben erstmals die Methode zur Gewinnung spezieller lithiumorganischer Verbindungen ausgearbeitet.

I. L. KNUNJANZ und seine Mitarbeiter haben eingehend die Chemie der Fluorolefine studiert. Es wurden die Reaktionen der Anlagerung nukleophiler und elektrophiler Agenzien an diese, der Vorgang der Anlagerung der Alkohole und Merkaptane an unsymmetrische Fluorolefine untersucht, die Allylumlagerung der Perfluorallyl-Derivate und die Reaktionen der Fluorolefinitrierung studiert.

Die gemischt-organischen Verbindungen werden in der Volkswirtschaft der SU weit angewandt. Zum Beispiel sei die Herstellung des Antiklopfmittels Tetraäthylblei, die Gewinnung phosphororganischer Fluor-reagenzien, die Herstellung quecksilberorganischer Fungizide und Bakterizide, die Gewinnung von „Teflon“, Polysiloxan-Harzen, Polysiloxan-Kautschuk u. a. m. erwähnt. Von großem praktischem Interesse sind neue Synthesemethoden des Triäthylaluminiums und Triisobutylaluminiums, d. h. neuer Katalysatoren für die Olefinenpolymerisation, die Entdeckung neuer phosphororganischer Arzneipräparate wie „Armin“, „Fosarbin“ u. a. m., die Gewinnung hochwirksamer phosphororganischer Insektizide u. a. m.

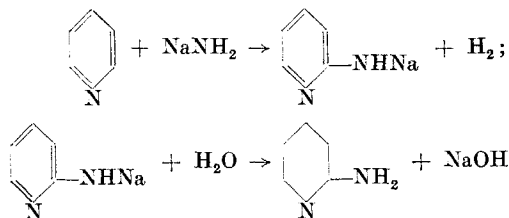
Beim Studium gemischt-organischer Verbindungen durch sowjetische Chemiker wurde eine Reihe grundsätzlich neuer Resultate in der organischen Chemie gefunden. A. E. ARBUSOW hat eine neue Art der Tautomerie der Dialkylphosphite entdeckt:



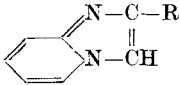
und die Analogie dieser Erscheinung mit der Keto-Enol-Tautomerie bewiesen. A. N. NESMEJANOW hat mit seinen Mitarbeitern auf Grund der Untersuchung der metallorganischen Verbindungen die Möglichkeit der Doppel-Reaktionsfähigkeit beim Fehlen der Tautomerie überzeugend bewiesen.

Seit den ersten Jahren des Bestehens der Sowjetmacht wurde mit einer tiefen und systematischen Entwicklung der Arbeiten von A. E. TSCHITSCHIBABIN auf dem Gebiete der heterocyclischen Verbindungen begonnen. 1918 haben A. E. TSCHITSCHIBABIN und O. A. SEIDE die Reaktion des Amidierens des Pyridins, seiner Homologen und

Analoga unter der Wirkung vom Natriumamid („Tschitschibabins Reaktion“) entdeckt:



Dank dieser Reaktion haben Tschitschibabin und seine Schule (O. A. Seide, A. W. Kirsanow, I. L. Knunjanz, A. F. Egorow, N. N. Woroschzow und viele andere) das Gebiet der Derivate des Pyridins, Chinolins, Pyrimidazols und anderer heterocyclischer Verbindungen entwickelt.

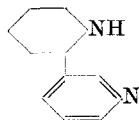
Vom großen Interesse sind unter diesen Arbeiten die Kondensationen des α -Aminopyridins mit β -Chlorketonen, die zu dem neuen heterocyclischen System des Pyrimidazols  führten, entsprechende Kondensationen des α -Picolins, durch die das Gebiet der Indolizin-Derivate entdeckt wurde, katalytische Synthesemethoden der Pyridinbasen aus Aldehyden und Ammoniak, Synthesen der Oxyderivate der Pyridin- und Chinolinreihe u. a.

A. E. Tschitschibabin schuf eine zahlreiche Schule von Spezialisten auf dem Gebiet heterocyclischer Verbindungen. Durch sie wurde eine gute Basis für weitere Arbeiten auf dem Gebiete heterocyclischer Arzneimittel geschaffen. Im Ergebnis der Arbeiten von I. L. Knunjanz, G. W. Tschelinzew, O. J. Magidson in der Synthese der antimalaria-wirksamen Stoffe führt unsere Industrie die Herstellung solcher Präparate wie Acrichin durch. Aus anderen analogen Arbeiten seien hier die Untersuchungen von M. N. Schtschukina zur Gewinnung des „Ftivasides“ $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CONH-N=CH-R}$, das in der Tuberkulose-therapie eine breite Anwendung gefunden hat, erwähnt. G. W. Tschelinzew und E. W. Benewolenskaia haben eine einfache Methode zur Synthese des Vitamins B₁ ausgearbeitet.

Sehr fruchtbringend war die Arbeit von W. M. Rodionow auf dem Gebiete heterocyclischer Verbindungen. Es wurden von ihm die Synthesen der Glyoxalate, Pyrimidone u. a. auf der Basis der β -Aminosäuren ausgearbeitet. I. L. Knunjanz mit seinen Mitarbeitern hat die Methoden zur Gewinnung und Umwandlung von Derivaten in der Reihe von Azlactonen, β -Lactamen, Oxazolonen u. a. untersucht. Neue

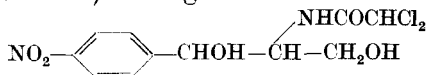
interessante Methoden zur Gewinnung heterocyclischer Verbindungen (auf der Basis der β -Chlorvinylketone) wurden von A. N. NESMEJANOW, N. K. KOTSCHETKOW und M. I. RIBINSKAJA ausgearbeitet. Die Chemie der Thiophenderivate wird erfolgreich von J. L. GOLDFARB entwickelt. Eine Reihe von Gelehrten führt synthetische Arbeiten auf der Basis des Furfurols durch. J. K. JURJEW hat Synthesemethoden für Selenophen und Selenophan, deren Homologe und einige kondensierte Heterocyclen ausgearbeitet; er hat auch die gegenseitigen katalytischen Umwandlungen der Ringverbindungen mit verschiedenen Heteroatomen studiert. Die Schule von N. J. DEMJANOW hat die DEMJANOW-Reaktion (die Einwirkung salpetriger Säure auf alicyclische Amine) auf die Chemie der Heterocyclen angewandt und wertvolle Resultate erzielt. So wurde z. B. α -Aminomethylpyrrol in Pyridin umgewandelt. A. P. TERENTJEW hat, indem er als sulfonierendes Agens das Pyridinsulfotrioxyd anwandte, die Sulfosäuren der Pyrrole, Furane, Indole u. a. synthetisiert.

Die Untersuchungen von A. P. ORECHOW und seinen Schülern haben die sowjetische Chemie der Alkaloide auf eine der ersten Stellen in der Welt gerückt. Es wurden die alkaloidtragende Flora der UdSSR systematisch studiert, etwa 800 einheimische Pflanzen untersucht und 50 neue Alkaloide entdeckt. Für die meisten dieser Alkaloide ist es gelungen, Strukturen aufzustellen, die in einer Reihe von Fällen durch die Synthese bestätigt wurden. Viele der neuentdeckten Alkaloide haben praktische Anwendung in der Medizin gefunden und werden heute von der chemisch-pharmazeutischen Industrie hergestellt. Von großem Interesse ist die Isolierung, Strukturbestimmung und Synthese von Anabasin = β -(α -Piperidyl)-pyridin,

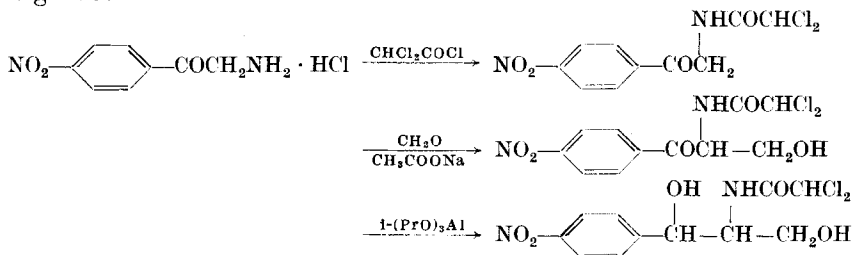


das ausgesprochen starke insektizide Eigenschaften besitzt. Auf dem Gebiete der Alkaloidchemie werden zur Zeit eingehende Untersuchungen von S. J. JUNUSOW und A. S. SADJIKOW (Usbekische SSR) vorgenommen.

Es seien noch die Erfolge der sowjetischen Gelehrten auf dem Gebiete der Chemie von Antibiotika erwähnt. M. M. SCHEMJAKIN mit seinen Mitarbeitern hat wichtige Untersuchungen zur Gewinnung des Levomicins durchgeführt. Gleichzeitig mit den amerikanischen Chemikern haben die sowjetischen Forscher die Synthese des racemischen Levomicins (Synthomicins) durchgeführt:



Die sowjetische Methode ist viel einfacher als die amerikanische. Sie ist der Produktion dieses wichtigen Arzneimittels im großtechnischen Maßstab zugrunde gelegt. Das Schema der Synthomicin-Synthese ist folgendes:



Im Jahre 1957 haben M. M. SCHEMJAKIN und N. K. KOTSCHETKOW mit ihren Mitarbeitern das Dihydrosarcomicin — das nächste Analogon des Sarcomicins —, ein neues Antibiotikum, das von japanischen Gelehrten entdeckt wurde und eine Antigeschwulstwirkung besitzt, synthetisiert. Etwas später haben M. M. SCHEMJAKIN und seine Mitarbeiter die Arbeit über die Synthese des eigentlichen (racemischen) Sarcomicins veröffentlicht. Es sei hier auch die Entdeckung des Gramacidins-C erwähnt (G. F. GAUSE, M. G. BRASCHNIKOWA).

Von großer Wichtigkeit waren auch die von N. D. SELNSKI durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie der Eiweißstoffe. In Zusammenarbeit mit B. S. SADIKOW hat er eine neue Methode zur katalytischen Hydrolyse des Eiweißes ausgearbeitet und in Zusammenarbeit mit N. I. GAWRILOW eine Hypothese über die Dike-topiperazin-Struktur der Eiweiße vorgeschlagen.

Wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der Vitamine wurden von N. A. PREOBRASCHENSKI, D. A. BOTSCHWAR, M. M. SCHEMJAKIN u. a. durchgeführt.

Die Terpene wurden zum Gegenstand klassischer Untersuchungen der russischen Chemiker (insbesondere von E. E. WAGNER). In der Sowjetzeit wurden breite synthetische Untersuchungen in der Reihe der Terpene und anderer bicyclischer Verbindungen von S. S. NAMJOTKIN und seinen Schülern durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen, mit denen man noch vor der Oktoberrevolution begonnen hatte, wurde die Umlagerung zweiter Art entdeckt, die die Benennung „NAMJOTKINS Umlagerung“ erhalten hat. Unter anderen Arbeiten auf diesem Gebiet seien die Untersuchungen von A. E. und B. A. ARBUSOW (Studium der Zusammensetzung der aus verschiedenen Arten der Nadelbäume gewonnenen Terpentine), von N. A. PRILESCHAJEW (Oxydation der Terpene durch Persäuren und Studium der Eigenschaften der α -Oxyde der

Terpene), W. E. TISCHTSCHENKO (Studium der Umlagerung des Pinens in Camphen über Kontakten, was ermöglicht hat, Campher aus den Terpentinen zu gewinnen) erwähnt.

Die Chemie der hochmolekularen Verbindungen hat in der UdSSR eine breite Entwicklung genommen, was zur Entwicklung solcher Industriebranchen wie der Gewinnung synthetischen Kautschuks, plastischer Massen, synthetischer und Kunstfasern, der Firnisse und Farbstoffe, der Lederersatzstoffe und Elektroisulationsstoffe beigetragen hat. Die hervorragenden sowjetischen Chemiker S. W. LEBEDEW und P. P. SCHORJIGIN haben sehr wichtige Richtungen in der Chemie der hochmolekularen Verbindungen geschaffen (darunter die des synthetischen Kautschuks, der Kunstfasern). Die Polymerisate des Styrols und dessen Homologer wurden von P. P. SCHORJIGIN und N. W. SCHORJIGINA u. a. Gelehrten studiert. Bereits oben wurden die Arbeiten erwähnt, die mit der Polymerisation der Vinyläther und Acetylenalkohole verbunden sind. Es sei noch hinzugefügt, daß I. N. NASAROW auf der Basis der letztgenannten einen guten Klebstoff (Karbonylleim) hergestellt hat. Die sowjetischen Forscher haben auch andere hochmolekulare Stoffe studiert, die eine wichtige praktische Anwendung gefunden haben.

Aus den Arbeiten der letzten Jahre seien die Untersuchungen von A. N. NESMEJANOW, R. CH. FREIDLINA und ihren Mitarbeitern in der Telomerisation der Olefine mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform erwähnt. Es wurden chemische Umwandlungen der Tetra- und Trichloralkane studiert, die bei den genannten Reaktionen erhalten werden. Es wurden die Reaktionsbedingungen der Telomerisation des Äthylens und des Tetrachlorkohlenstoffes ausgearbeitet, die es ermöglicht haben, die Versuchsproduktion von $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -Tetrachloralkanen und deren Verarbeitung zu Halbprodukten für organische Synthesen im großtechnischen Maßstab zur Herstellung synthetischer Fasern („Enant“, „Pelargon“), von Plastifikatoren, von Schmierstoffen und anderen wertvollen Produkten aufzunehmen.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der hochmolekularen Stoffe werden weiter unten erwähnt. Es seien hier die Arbeiten von W. W. KORSCHAK und seinen Mitarbeitern auf dem Gebiete der Polykondensation erwähnt, die zur Schaffung der Theorie dieses Vorganges, der sehr wichtig ist für die Gewinnung synthetischer Stoffe (des Lavsans, des Anides u. a.), geführt hatten. Unter der Leitung von A. W. TOPTSCHIEW wurden die Untersuchungen, die mit der Gewinnung des neuen Polymerisates, des Polypropylens, verbunden sind, erfolgreich abgeschlossen.

Die physikalische Chemie wurde im zaristischen Rußland durch eine Reihe hervorragender Namen vertreten (N. N. BEKETOW, I. A. KABLUKOW, W. A. KISTJAKOWSKI, D. P. KONOWALOW u. a.), aber ihre Blütezeit hat sie erst im Sowjetrußland erreicht. Es gibt in der UdSSR zur Zeit mehrere bedeutende physikalisch-chemische Schulen, welche die theoretischen Probleme der physikalischen Chemie erfolgreich ausarbeiten und der Volkswirtschaft unseres Landes eine große Hilfe leisten.

N. N. SEMJONOW, seine Schüler und Mitarbeiter haben hervorragende Erfolge in der Entwicklung der Theorie der Kettenreaktionen erreicht. Im Jahre 1926 haben N. N. SEMJONOW, J. B. CHARITON und S. F. WALTA festgestellt, daß die Entflammung und die Verbrennung der Phosphordämpfe nur unter der Bedingung vor sich gehen, daß der Sauerstoffdruck einen kritischen Grenzwert überschreitet. Zwei Jahre später hat N. N. SEMJONOW für diese Erscheinung eine Erklärung gegeben, indem er die Theorie der Kettenentflammung auf Grund der Vorstellungen über die verzweigten Kettenreaktionen schuf: Die Selbstbeschleunigung eines derartigen Vorgangs unter isothermen Bedingungen wird dadurch bedingt, daß im Ergebnis der Reaktion aktiver Moleküle sich neue aktive Moleküle in großer Menge bilden. Das führt zu einer progressiven Beschleunigung des Vorganges, der mit der Entflammung in dem Falle endet, daß die Möglichkeit der Steigerung der Zahl aktiver Moleküle oder die Möglichkeit der Verzweigung der Kette die Möglichkeit des Verschwindens aktiver Moleküle im Ergebnis ihrer Desaktivierung und des Kettenabbruchs übertrifft.

Die Hauptideen der Kettentheorie haben ihre weitere Entwicklung beim Studium der Entflammungs- und Explosionsreaktionen bekommen, z. B. bei der Wechselwirkung des Wasserstoffes mit Sauerstoff (A. W. SAGULIN, A. A. KOWALSKI), des Chlors mit Wasserstoff (A. TRIFONOW), der Oxydation der Kohlenwasserstoffe (A. A. KOWALSKI, P. A. SADOWNIKOW, N. M. TSCHIRKOW). Das von N. N. SEMJONOW auf theoretischem Wege aufgestellte Exponential-Gesetz der isothermen Beschleunigung der verzweigten Kettenreaktionen wurde durch den Versuch bekräftigt.

N. N. SEMJONOW hat die Kettentheorie durch neue Vorstellungen über Fortsetzung, Verzweigung, Abbruch und Wechselwirkung der Ketten, über die ausgearteten Explosionen und ausgearteten Verzweigungen ergänzt. In Zusammenarbeit mit D. A. FRANK-KAMENETZKY wurde eine quantitative Theorie der warmen nichtisothermen Explosion ausgearbeitet. Analoge Vorstellungen wurden von den Physikern im weiteren bei der Schaffung der Theorie der Thermokernreaktionen angewandt. 1939—40 haben die Mitarbeiter von N. N. SEMJONOW, J. B. CHARITON

und J. B. SELDOWITSCH, die erste grundsätzlich richtige Theorie der Kettenreaktion bei der Uran-Spaltung veröffentlicht. Es ist interessant zu betonen, daß in den Versuchen von A. B. NALBANDJAN bei der Einwirkung auf den Prozeß der Kettenentflammung metallische Stäbe angewandt wurden, die in das ein Brennstoff-Luft-Gemisch enthaltende Gefäß eingeführt oder aus diesem entfernt wurden. Dieser Vorgang ist analog dem, der bei der Regulierung der Arbeit von Kernreaktoren angewandt wird.

In den letzten 25 Jahren wurde das Studium der Kettenreaktion im großen Maßstab in allen Ländern durchgeführt. Das hat die Idee von N. N. SEMJONOW über eine große Verbreitung der chemischen Prozesse dieser Art bekräftigt. Unter den sowjetischen Arbeiten seien die Untersuchungen von N. M. EMANUEL in der homogenen Katalyse und der chemischen Induktion in langsamen verzweigten Kettenreaktionen erwähnt. Im Mechanismus der Oxydationsreaktionen hat er das Vorhandensein makroskopischer Stadien nachgewiesen, die sich temporal unterscheiden; dies hat die Regelung chemischer Prozesse durch verschiedene den Lauf der Reaktion verändernde Wirkungen ermöglicht.

N. M. EMANUEL hat vorgeschlagen, Katalysatoren oder ionisierte Strahlungen für die Anfangsstadien der Oxydations-Kettenreaktionen, die im flüssigen oder im gasförmigen Zustand vor sich gehen, anzuwenden. In den weiteren Stadien des Vorganges ist die Anwendung derartiger Mittel schon überflüssig. Diese Arbeiten haben der Regelung der betrieblichen Prozesse neue Wege gebahnt.

S. S. MEDWEDEW und seine Mitarbeiter haben eine experimentelle Begründung des Kettenmechanismus in der Polymerisationsreaktion gegeben. M. B. NEUMANN hat bewiesen, daß die Oxydation der Kohlenwasserstoffe nach dem Mechanismus der ausgearteten Verzweigungen vor sich geht. W. W. WOJEWODSKI hat den Kettenmechanismus des thermischen Olefinzerfalls ausgearbeitet. Die Kettentheorie findet immer zunehmende Anwendung in katalytischen Reaktionen. A. A. KOWALSKI hat nachgewiesen, daß viele katalytische Reaktionen, die auf der Oberfläche des Katalysators beginnen, dann im Gasstadium nach einem Kettenmechanismus fortgesetzt werden.

Die überragende Bedeutung der wissenschaftlichen Erfolge von N. N. SEMJONOW auf dem Gebiete des Mechanismus der chemischen Reaktionen wurde, wie bekannt, durch die Zuerkennung des Nobelpreises für Chemie im Jahre 1956 gewürdigt.

Die Natur der aktiven Teilchen, die im Kettenprozeß entstehen, wurde von W. N. KONDRATJEW und seinen Mitarbeitern studiert. Es wurden von ihnen Präzisionsmethoden zum Nachweis freier Atome und

Radikale unter den Bedingungen der ablaufenden chemischen Reaktion ausgearbeitet (spektroskopische Methode der linearen Absorption, Methode der katalytischen Rekombination).

Auf diese Weise ist es gelungen, die Bildung von OH-Radikalen und atomarem Wasserstoff in der Reaktionszone bei der Verbrennung des Wasserstoffs, des Radikals CS bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs, des Schwefelmonoxyds im Anfangsstadium der Oxydation des Schwefelwasserstoffs nachzuweisen. Es wurde gezeigt, daß die Reaktion zwischen Hydroxyl und Brennstoff zur Basis der Verbrennungsprozesse wird.

Unter den im Laufe der letzten Jahre durchgeführten Arbeiten sei die Bestimmung des Energieinhaltes einer Reihe freier Radikale, der Vergleich von deren Energie mit einer durchschnittlichen Bindungsenergie in den Ausgangsmolekülen erwähnt. Die Untersuchungen setzten sich das Ziel, mittels energetischer Charakteristiken freier Radikale die Reaktionsfähigkeit derjenigen Stoffe zu bestimmen, die sich an Kettenreaktionen beteiligen können. V. L. TALROSE und E. L. FRANKWITSCH haben in einer Ionenquelle des Massenspektrographen die Reaktionen zwischen freien Radikalen, die im Ergebnis eines Elektronenstoßes entstehen, und den nichtdissoziierten Molekülen anderer Stoffe untersucht. Diese Methode ermöglichte es, die Affinität einer Reihe organischer Moleküle zu einem Proton genau zu bestimmen.

A. A. BERLIN mit seinen Mitarbeitern hat mittels der Methode der paramagnetischen Resonanz die Destruktion der Polymerisate bei deren Mahlen studiert. Es wurde dabei nachgewiesen, daß je 1 g eines Stoffes bis 10^{18} freie Radikale gebildet werden. Bei der Auswahl der Regenerationsbedingungen für diese Radikale ist die Möglichkeit der Ausnutzung der Polymerisate in der heterogenen Katalyse gegeben.

L. A. BLUMENFELD hat mit der Methode der paramagnetischen Resonanz fermentative Vorgänge untersucht und ist zu der Schlußfolgerung gekommen, daß hier eine freie Elektronenverschiebung längs der Peptidkette stattfindet. Unter den Bedingungen der Reaktion verwandelt sich das Fermentmolekül in ein freies Radikal. Es wurde die Möglichkeit der Herstellung von Halbleiter-Polymerisaten, die durch eine gesetzmäßige Reihenfolge der einfachen und der Doppelbindungen gekennzeichnet sind, erörtert.

Die Elektrochemie hat in der SU große Erfolge erzielt. Es wurden solch wichtige Branchen der Volkswirtschaft wie die Produktion des Aluminiums und Magnesiums, der Nichteisenmetalle, des Chlors, der Alkalien und Oxydationsmittel geschaffen. Die Produktion chemischer

Stromquellen und die Anwendung der Methode der Elektroabscheidung der Metalle haben sich ebenfalls weitgehend entwickelt.

Die Arbeiten der sowjetischen wissenschaftlichen elektrochemischen Schule von A. N. FRUMKIN haben eine große Wirkung auf die Entwicklung der Elektrochemie in der ganzen Welt ausgeübt.

Durch FRUMKINS Untersuchungen wurden die Grundlagen der heutigen Vorstellungen über die Struktur der oberflächlichen Schichten an den Grenzen verschiedener Phasen und die Reaktionsmechanismen, die in diesen Schichten vor sich gehen, gelegt. Diese Arbeiten haben im starken Maße zur Entstehung und Entwicklung einer neuen Wissenschaft, der elektrochemischen Kinetik, beigetragen, die zur Grundlage nicht nur der Theorie der Elektroden-Potentiale und der chemischen Stromquellen, der Elektrolyse, der Metallkorrosion und der polarographischen Analyse, sondern auch wichtiger Teile der Kolloidchemie, der Adsorptionstheorie und der heterogenen Katalyse geworden ist.

Es wurde eine Reihe neuer Präzisionsverfahren elektrochemischer Untersuchungen und deren vielseitige Anwendung zum Studium der Struktur oberflächlicher Schichten, voller Doppelschichten und Adsorptionsschichten oberflächenaktiver Stoffe an verschiedenen Zwischenphasen-Grenzen ausgearbeitet. Dazu gehören die Methoden der Elektrokappilar-Messungen unter verschiedenen Bedingungen, die Bestimmung des Potentialsprungs an der Grenze wäßrige Lösung—Luft, die Messungen der Kapazität der Doppelschicht und die Untersuchungen in der Kinetik der Elektronenvorgänge mit Hilfe vom Wechselstrom in einem breiten Frequenzbereich.

A. N. FRUMKIN hat eine neue elektrochemische Charakteristik des Metalls, die Potentiale der Null-Ladung seiner Oberfläche, bestimmt. Es wurde bewiesen, daß dieses Potential, das dem Fehlen der Ionen-Doppel-Schicht an der Grenze Metall-Elektrolyt entspricht, von der Natur des dipolaren Lösungsmittels und des Metalls abhängt, und daß die Differenz der Potentiale der Null-Ladung für verschiedene Metalle bei erster Annäherung der Differenz ihrer Kontaktpotentiale gleich ist. Damit wurde die verwickelte Frage der Wechselwirkung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Ketten und der Kontaktpotentiale im Vakuum geklärt.

Die Arbeiten von A. N. FRUMKIN haben zur Bestimmung einer Reihe von Wechselbeziehungen zwischen der elektrochemischen Kinetik in der Oberflächenschicht der Elektrode und der Lösung geführt. Die Untersuchungen der FRUMKINSCHEN Schule schließen auch eine Reihe anderer aktueller Teilgebiete der physikalischen Chemie ein, darunter die physikalisch-chemische Hydrodynamik, die Lehre über Dispersions-

systeme, die Theorie der Adsorption und der Katalyse, die Radiationschemie.

Besondere Aufmerksamkeit haben A. N. FRUMKIN und seine Mitarbeiter dem Problem der wissenschaftlichen Grundlagen der Produktion von chemischen Stromquellen und der Klärung des Mechanismus der dabei vor sich gehenden Prozesse gewidmet. Das hat eine kolossale Bedeutung für die Volkswirtschaft und für viele Gebiete der neuen Technik gehabt.

Die von A. N. FRUMKIN entwickelten Vorstellungen werden in der heutigen Elektrochemie in erster Linie von sowjetischen Gelehrten sehr breit angewendet (B. N. KABANOW, O. A. ESIN, M. A. LOSCHKAREW, L. I. ANTROPOW, S. V. KARPATSCHOW, J. M. KOLOTIRKIN, V. I. WESELOWSKI, J. V. DURDIN u. a.).

Zur Entwicklung der Theorie der Metallelektrokristallisation und zur Ausarbeitung der Verfahren der Elektroabscheidung der Metalle haben die sowjetischen Gelehrten A. T. WAGRAMJAN und K. M. GORBUNOWA viel beigetragen.

In den Arbeiten von A. T. WAGRAMJAN und seinen Mitarbeitern wurde bewiesen, daß die Geschwindigkeit des Verlaufs der elektrochemischen Reaktionen auf verschiedenen Elektrodenteilen sehr unterschiedlich ist, da die Elektrodenoberfläche in der Regel ungleichmäßig ist und aus aktiven und passiven Teilen besteht. Beim Elektrofällen der Metalle wird der Oberflächenzustand der Elektrode ununterbrochen verändert. Das erschwert das Studium der Elektrodenvorgänge. Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, für eine Reihe von Metallen die Abhängigkeit der Überspannungsgröße nicht von der scheinbaren, sondern von der echten Stromdichte unter Berücksichtigung der aktiv zunehmenden Elektrodenoberfläche zu bestimmen. Die Bestimmung der Abhängigkeit zwischen der Polarisationsgröße und der tatsächlichen Stromdichte ermöglichte es, eine elektrochemische Methode zur Bestimmung des Haftens des elektrolytischen Niederschlages auf der Unterlage auszuarbeiten (A. T. WAGRAMJAN, J. S. ZAREWA).

Die Berücksichtigung der tatsächlichen Stromdichte ermöglichte es, für einige Metalle die Natur der Polarisation bei der Elektroabscheidung auf der Kathode ganz genau zu bestimmen. Diese Arbeiten haben ebenfalls gezeigt, daß die Schwierigkeiten, die beim Elektrofällen aus wäßrigen Lösungen solcher Metalle wie Molybdän, Wolfram, Titan u. a. entstehen, mit deren Neigung zu einer schnellen Passivierung verbunden sind (A. T. WAGRAMJAN, A. I. KRASOWSKI, J. S. PETROWA, S. A. SLOWJEWA).

Dies ermöglicht es, einen neuen Weg zur Wahl solcher Bedingungen des Elektrofällens der Metalle zu schaffen, der für die neue Technik von großem Interesse sein kann.

Es wurde (von A. T. WAGRAMJAN und D. N. USATSCHEW) eine neue Vorstellung über den Mechanismus des Chromelektrofällens entwickelt, die darin besteht, daß die Elektroreduktion des Chroms nicht von den Ionen, sondern direkt von den Produkten ausgeht, die auf der Elektrodenoberfläche einen Film bilden. Für die Entstehung des Filmes ist das Vorhandensein einiger fremder Komponenten im Elektrolyten notwendig, die als Zusätze dem Elektrolyten zugefügt werden. In der Regel können die Ionen anderer Metalle den Film, der bei der Elektrolyse der Chromsäure gebildet wird, nicht durchdringen; deswegen gelingt es nicht, die Ionen der positiv geladenen Metalle (Cu^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} u. a.) zusammen mit den Chromionen zu reduzieren. Dabei können aber komplizierte Anionen von der Art MnO_4^- , ReO_4^- , SeO_4^{--} u. a. zur Zusammensetzung des Films gehören und folglich auf der Elektrode zusammen mit dem Chrom reduziert werden. Von diesen Vorstellungen ausgehend ist es gelungen, die Methode der elektrolytischen Gewinnung neuer Legierungen Cr—Mn, Cr—Re, Cr—Se auszuarbeiten.

K. N. GORBUNOWA hat den Mechanismus und die Struktur der oberflächlichen Metallphasen studiert, die im Vorgang der Elektrokristallisation entstehen, indem sie neben dem elektrochemischen Verfahren auch die Methoden der Röntgenstrukturanalyse anwandte. Als Ergebnis umfangreicher Untersuchungen, die teilweise mit Einkristallkathoden durchgeführt wurden, wurden allgemeine Gesetzmäßigkeiten formuliert, die die Struktur der Metallniederschläge und die Phasenstruktur der Deckschichten aus diesen Legierungen bestimmen. In diesen Arbeiten haben erstmals Elementarakte des Prozesses des Kristallwachstums — die periodische Schichtenbildung auf den Flächen — ihre quantitative Ausdeutung erhalten. Als Modell eines derartigen Vorgangs wurde das Wachsen eines fadenförmigen Kristalls benutzt.

Besondere Aufmerksamkeit wurde von K. M. GORBUNOWA und ihren Mitarbeitern in der letzten Zeit dem Studium einer besonderen Art von Niederschlägen nicht tatsächlich kristallinen („kryptokristallinen“) Typs mit einer stark verletzten (bis zur amorphen) Struktur geschenkt. Es hat sich dabei erwiesen, daß diese Strukturart einer ganzen Reihe praktisch wichtiger Deckschichten eigen ist, darunter auch den Nickel- und den Kobaltniederschlägen, die beim Vorgang der chemischen Reduktion durch Hypophosphit entstehen.

Die erwähnten Arbeiten haben die Möglichkeiten einer rationellen Regelung der Eigenschaften elektrolytischer Deckschichten aus Metallen

und Legierungen bedeutend erweitert, darunter auch deren Glanz und Festigkeit, deren magnetische und elektrische Charakteristiken (Superleitfähigkeitseigenschaften der Deckschicht).

Die Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektrochemie haben den Anstoß zur Entwicklung einer neuen und originalen Richtung der physikalischen Chemie, der physikalisch-chemischen Hydrodynamik, durch V. G. LEWITSCH gegeben. Deren Aufgabe ist das Studium der Wirkung des Mittels auf den Charakter der chemischen Prozesse einerseits und andererseits der Wirkung der physikalisch-chemischen Faktoren, darunter auch der oberflächlichen Erscheinungen, auf die Flüssigkeitsbewegung. W. G. LEWITSCH hat die quantitative Theorie der konvektiven Stoffdiffusion in der sich bewegenden Flüssigkeit ausgearbeitet, die er auf die Kinetik der heterogenen chemischen und elektrochemischen Vorgänge an der Phasengrenze anwandte. Er hat auch die Theorie einer Reihe Elementarvorgänge der chemischen Technologie, der Extraktion, der Diffusion im Film unter den Bedingungen des Skrubbervorganges usw., entwickelt. Auch wurde die Theorie der Massenübertragung in Gasströmen, die Theorie der Wärmeübertragung in flüssigen Metallen, die Theorie der konvektiven Diffusion in flüssigen Doppel-Gemischen, die sich in einem kritischen Zustand befinden, die Theorie der Koagulation von Schwebestoffen in turbulenten Strömen entwickelt, und eine Reihe anderer Aufgaben der physikalisch-chemischen Hydrodynamik gelöst.

W. A. KISTJAKOWSKI hat in der SU die Grundlagen zur Erforschung der Korrosionsprozesse und ihrer Bekämpfungsmittel gelegt. Dieser vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus besonders wichtige Teil der Elektrochemie hat eine breite Entwicklung in den Arbeiten von G. W. AKIMOW und seinen Schülern (N. D. TOMASCHEW und I. L. ROSENFELD) erfahren, in welchen die Theorie der Vielelektrodensysteme ausgearbeitet wurde, die es ermöglicht zu bestimmen, auf welche Weise jeder Bestandteil eines komplizierten Systems sich gegen die Korrosion verhalten wird, die Lehre über die Strukturkorrosion und die Rolle der örtlichen Elemente entwickelt, der Mechanismus der Vorgänge bei der Korrosion in Gegenwart von Luftsauerstoff geklärt und die Natur und die Schutzeigenschaften der oxydischen Filme untersucht wurden. Diese Arbeiten haben zu wesentlichen praktischen Ergebnissen bei der Schaffung von Methoden zum Schutz unterirdischer und Seeanlagen vor Korrosion und in der Ausarbeitung und der Einführung neuer korrosionsbeständiger Legierungen und nichtrostender Stähle geführt.

Die Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloidchemie wurden nach verschiedenen Richtungen hin entwickelt. Im Zusammenhang mit

der Zunahme der Anwendung von Polymerisaten wurde die Untersuchung der Lyokolloide bedeutend erweitert (A. W. DUMANSKI, S. M. LIPATOW, W. A. KARGIN u. a.). Interessante Schlußfolgerungen wurden beim Studium der Eigenschaften und der Stabilität der kolloidalen Stoffe in Abhängigkeit von der Größe der Teilchen der Dispersionsphase für die Bodenkunde und die Nahrungsmittelindustrie gezogen (N. P. PESKOW, A. W. DUMANSKI u. a.). Das Studium der Adsorptionswirkung der oberflächenaktiven Stoffe auf die Eigenschaften der dispersen Systeme hat zu grundsätzlich neuen Ergebnissen geführt (P. A. RHEBINDER und seine Mitarbeiter). Es wurde auch das Problem der Entstehung und der Zerstörung der Aerosole ausgearbeitet (B. W. DERJAGIN, I. V. PETRANOW, P. S. PROCHOROW u. a.).

P. A. RHEBINDER und seine Mitarbeiter haben bewiesen, daß die Haupteigenschaften und die Stabilität der Dispersionsysteme durch die Besonderheiten der oberflächlichen (Adsorptions-) Schichten auf der stark entwickelten Phasengrenze und vor allem durch strukturell-mechanische Eigenschaften dieser Schichten bestimmt sind. Es wurden die Gesetzmäßigkeiten in der Wirkung der Adsorptionsschichten orientierter Moleküle der oberflächenaktiven Stoffe auf die Benetzbarkeit der festen Oberfläche bestimmt. Es wurde ebenfalls bewiesen, daß eine starke Hydrophobisation, d. h. die Verringerung der Benetzbarkeit durch Wasser, eine Chemosorptionsbindung der polaren Gruppe des oberflächenaktiven Stoffes mit Atomen (Ionen) der festen Oberfläche fordert. Diese Gesetzmäßigkeiten bestimmen die Wirkung der Flotationsreagenzien, d. h. der Kollektoren.

Die Klärung des Mechanismus der Bildung, der Struktur und der Eigenschaften der Adsorptionsschichten auf verschiedenen Phasenoberflächen ermöglicht es, die Auswahl der synthetischen oberflächenaktiven Stoffe wissenschaftlich zu begründen, die als Anfeuchter und staubauffangende Zusätze der Waschmittel, der Emulgatoren, der Schaumbildner, der Dispergatoren und der Stabilisatoren von Suspensionen dienen (A. B. TAUBMANN, A. A. TRAPESNIKOW u. a.).

Indem P. A. RHEBINDER die Entwicklung der Oberfläche in festen Körpern bei ihrer Deformation und Zerstörung untersuchte, hat er neue allgemeine Erscheinungen der Adsorptionsverringering in deren Festigkeit bestimmt. Die Klärung der Gesetzmäßigkeiten und des Mechanismus dieser Erscheinungen, die als „RHEBINDER-Effekt“ bezeichnet wurden, bei Metallen und nichtmetallischen festen Körpern hat zur breiten praktischen Anwendung der Adsorptionsstoffe als Schmiermittel, zur Erleichterung und Verbesserung der mechanischen Behandlung der Metalle durch Druck und Schneiden, als Zusätze für die Intensivierung der

feinen Zerkleinerung von Festkörpern, zur Verbesserung der Spüllösungen bei Bohrungen und anderem mehr geführt.

In letzter Zeit haben P. A. RHEBINDER, W. I. LICHTMANN, W. N. ROSCHANSKI u. a. bewiesen, daß die leichtschmelzenden Metalle als flüssige Mittel oder oberflächenaktive Beimischungen die stärkste Verringerung der Festigkeit der metallischen Monokristalle hervorrufen können, indem sie diese aus ideal plastischen in spröde verwandeln. Diese Arbeiten zeigen nicht nur Wege zur Erleichterung der mechanischen Behandlung von Festkörpern, sondern auch Möglichkeiten zur Regelung ihrer Struktur und Eigenschaften in der Richtung der Festigkeitssteigerung insbesondere bei hohen Temperaturen, was durch die Beseitigung der oberflächenaktiven Mittel und Beimischungen oder entsprechende Veränderung oberflächenaktiver Mittel erreicht wird.

P. A. RHEBINDER, E. E. SEGALOWA, N. N. SERB-SERBINA, L. W. IWA-NOWA u. a. haben den Mechanismus und die Gesetzmäßigkeiten der Bildung von räumlichen Strukturen in Suspensionen und kolloidalen Lösungen und auch in Lösungen hochmolekularer Verbindungen, insbesondere im Zusammenhang mit der Wirkung der aktiven Füllungs-mittel, geklärt. Die Entwicklung der Vorstellungen über zwei Struktur-typen, die koagulations-tixotropen Strukturen, deren Zerstörung reversibel ist, und die Kondensations-Kristallisations-Strukturen, die sehr beständig sind und irreversibel zerstört werden, wurde in der Bodenkunde zur Klärung der strukturellmechanischen Eigenschaften von Böden und Lehmartentypen verschiedener Feuchtigkeit ausgenutzt. Diese Arbeiten führten zur Entwicklung der Theorie der Erstarrung der Mineralbindemittel und der Theorie der Zementbetone und der Asphaltbetone mit optimalen Eigenschaften, d. h. mit einer gesteigerten Festigkeit und Stabilität (N. V. MICHAILOW u. a.). Auch wurden die Prozesse der spontanen Dispergierung, die zur Bildung von beständigen (reversiblen) Kolloidsystemen führen, untersucht.

Die Entwicklung dieser neuen Teile der Kolloidchemie und der physikalischen Chemie der Oberflächenerscheinungen an der Grenze der molekularen Physik des Festkörpers, der Mechanik und Technologie der Stoffe hat zur Entwicklung eines besonderen Grenzgebietes der Wissenschaft, der physikalisch-chemischen Mechanik geführt. Diese stellt sich die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften verschiedenartiger Festkörper und der Vorgänge ihrer Deformation und Zerstörung unter der Zusammenwirkung der Veränderungen in der Temperatur, im Spannungszustand und auch der physikalisch-chemischen Einwirkung des Mittels und der Beimischungen zum Ziel. Gleichzeitig löst die physikalisch-chemische Mechanik das Problem der Gewinnung der Festkörper

und der strukturellen Systeme und ebenfalls auch der Bau- und der Konstruktionsmaterialien mit im voraus bestimmten mechanischen Eigenschaften und Strukturen sowie das Problem optimaler Methoden ihrer Behandlung (durch Druck, Schneiden, Zerkleinerung). Die physikalisch-chemische Mechanik wird zur natürlichen Grundlage bei der Produktion der Bau- und Konstruktionsmaterialien mit im voraus bestimmten Eigenschaften und Strukturen und der Begründung der Wahl der optimalen mechanischen Behandlung.

B. W. DERJAGIN hat die elektrische Theorie der Koagulation und Stabilität hydrophober Dispersionssysteme, d. h. der Suspensionen, Emulsionen und Kolloidallösungen ausgearbeitet, die sich auf die Berücksichtigung des Lösungsdruckes, der Diffusionsdoppelschichten auf der Teilchenoberfläche und deren VAN DER WAALSScher Kräfte gründet. B. W. DERJAGIN mit seinen Mitarbeitern war es erstmals gelungen, die VAN DER WAALSSchen Adhäsionskräfte bei Festkörpern direkt zu messen und dadurch die gegenwärtige Theorie der Wirkung dieser Kräfte auf verhältnismäßig große Abstände zu begründen. Er hat auch die elektrische Theorie der Adhäsionsabreißung der Filme und der Festkörper von festen Oberflächen entwickelt, die von der Erscheinung der Ladungstrennung, d. h. der Bildung der elektrischen Doppelschichten bei genügend schnellem Abreißen ausgeht.

W. A. KARGIN mit seinen Mitarbeitern hat die Kinetik der Bildung von Kolloidteilchen in Lösungen mit elektronenmikroskopischen und elektronographischen Methoden untersucht und damit bewiesen, daß die neue Festphase zuerst als amorphe, kugelförmige mit verhältnismäßig großen Dimensionen entsteht, die dann kristallisiert und im Lösungsmittel in kleine kristalline Teilchen zerfällt, die dann die Mizellen der kolloidalen Lösung bilden. Diese Arbeiten grenzen an eine große Gruppe der Untersuchungen von W. A. KARGIN auf dem Gebiete der Aluminium-Hydroxyd-Sole und der Aluminiumsilicat-Kolloide an, die für die Probleme der Bodenkunde sehr wichtig sind.

W. A. KARGIN, N. V. MICHAILOW, W. L. KARPOW u. a. haben bewiesen, daß der Polymerisationszustand, der früher als kristallin betrachtet wurde, in einer Reihe von Fällen amorph auftritt (Zellulose und deren Derivate). Im Ergebnis von Untersuchungen über die Abhängigkeit der Deformationseigenschaften von der Temperatur unter Berücksichtigung der Relaxations-Erscheinungen (thermomechanische Kurven) wurden wichtige Gesetzmäßigkeiten der gegenseitigen Umwandlungen des glasförmigen, hochelastischen und zähflüssigen Zustandes der Polymerisate in Verbindungen mit Kettenstruktur und der Elastizität der linearen Makromoleküle ermittelt. Die erwähnten Unter-

suchungen haben zur Ausarbeitung wichtiger Betriebsverfahren zur Herstellung von durch Dehnung orientierten und verfestigten Fasern und Filme auf der Basis hochmolekularer Verbindungen geführt.

Im Verlauf ihrer Untersuchungen auf dem Gebiete der Thermodynamik der Bildung und der Eigenschaften der Polymerisatlösungen stellten W. A. KARGIN, S. P. PAPKOW, A. A. TAGER u. a. fest, daß solche Lösungen in typischen (guten) Lösungsmitteln echte Lösungen sind und keine Mizellarstruktur aufweisen. Die Steigerung der Polymerisationskonzentration führt zu einer räumlichen Strukturbildung, die sich in der Versülzung als Ergebnis der Wechselwirkung unter den Makromolekülen ausdrückt.

Die Arbeiten von N. A. FUCHS, I. V. PETRĀJANOW und B. V. DERJAGIN mit ihren Mitarbeitern haben zur Lösung einer Reihe Hauptprobleme der Aerosole geführt, die für die Geophysik und Meteorologie und auch für Industrie und Landwirtschaft wichtig sind (Beladung der Partikeln, Mechanismus ihrer Beständigkeit und Zerstörung und deren Regelung besonders in Nebeln und Wolken).

Die Untersuchungen in der Chemie der Oberflächenerscheinungen wurde in der SU mit klassischen Arbeiten von N. A. SCHILOW über die Adsorption der Elektrolyte an verschiedenen Adsorbentien, insbesondere an aktiven Kohlen, begonnen. N. A. SCHILOW hat die Vorstellung über die Entwicklung der Kohlenoberfläche im Verlauf der chemischen Sauerstoffadsorption durch oberflächliche chemische Verbindungen entwickelt, die zum Austausch mit Elektrolyt-Ionen fähig sind. In diesen Arbeiten keimte die Idee der Ionenaustauscher, die heute von großer Bedeutung sind.

Sehr wichtig war SCHILOWS Studium des Prozesses der Gas- und Dampfadsorption aus dem Luftstrom durch Adsorbenschichten und die Schaffung der Grundlagen der Theorie der Adsorptionsdynamik. Diese Untersuchungen wurden von seinen Schülern M. M. DUBININ, K. W. TSCHMUTOW u. a. durchgeführt.

M. M. DUBININ und seine Mitarbeiter (A. V. KISELEW, L. V. RADUSCHKEWITSCH, V. M. LUKJANOWITSCH) haben die Präzisionsmethode zur Untersuchung der Adsorptionerscheinungen und zur Messung der Wärme bei der Gas- und Dampfadsorption ausgearbeitet. Es wurden von ihnen grundsätzliche Untersuchungen der physikalischen Adsorption sowohl von Einzelverbindungen als auch von deren Gemischen durchgeführt. Es wurde die Theorie der Adsorption auf Adsorbentien mit einer energetisch ungleichmäßigen Oberfläche entwickelt, die das Verhältnis zwischen den Adsorptionsgrößen der Gase und Dämpfe, deren physikalischen Eigenschaften und der porösen Struktur der Adsorbentien be-

stimmt und den Adsorptionsvorgang in einem breiten Temperatur- und Druckbereich einschließlich des Umwandlungsbereiches quantitativ beschreibt. Es wurden Methoden zur Aktivierung der Kohle ausgearbeitet und umfangreiche Untersuchungen der Porenstrukturen von aktiven Kohlen mit Komplexmethoden einschließlich der Elektronenmikroskopie durchgeführt. Es wurde die Potentialtheorie der Dampfadsorption der organischen Stoffe in Kohleporen vervollkommenet, die zu einfachen Gleichungen der Adsorptionsisothermen führte; diese Gleichungen hängen von dem Charakter der Porosität ab. Es wurden ebenfalls Untersuchungen der Adsorption aus Dampfgemischen und der Adsorptionsdynamik aus dem Strom des Gasmischens durch die Adsorbentien-schicht durchgeführt. Es wurde die Kapillarkondensation und die Kontaktstelle der kugelförmigen Teilchen theoretisch untersucht.

Von A. V. KISELEW und seinen Mitarbeitern wurden theoretische und experimentelle Arbeiten über die Energie der Adsorptionskräfte und die Wirkung auf die Adsorption der Dämpfe und Lösungen die Modifizierung der geometrischen Adsorbentienstruktur und die chemische Modifizierung ihrer Oberfläche durchgeführt. Die Größen der Adsorption sowohl von einfachen als auch von zusammengesetzten Molekülen, die nur auf Grund der elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Adsorbens und des Adsorbats und deren geometrischer Struktur berechnet wurden, erwiesen sich in naher Übereinstimmung mit den in empfindlichen Kalorimetern gemessenen Adsorptionswärmen. Es wurde eine starke Wirkung des Grades der Oberflächenhydratation auf die Energie der Adsorption von Molekülen, die zur Bildung einer Wasserstoffbindung fähig sind, und auch von Molekülen mit stark ungleichmäßiger Verteilung der Elektronendichte (ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe) festgestellt. Es wurden Isothermengleichungen der Mono- und Polymolekularadsorption ermittelt, welche sowohl die Wechselwirkung Adsorbat—Adsorbens als auch die Gegenwirkung Adsorbat—Adsorbat berücksichtigen.

Auf dem Wege der chemischen Oberflächenmodifizierung durch verschiedenen Reaktionen (A. V. KISELEW, A. J. KOROLEW) ist es gelungen, die Adsorptionseigenschaften einer Oberflächeneinheit der Festkörper, d. h. der Adsorbentien und Füllmittel für Hochpolymere, um das Zehn- und Hundertfache zu verändern. Die Veränderung der chemischen Oberflächenstruktur und der Adsorptionseigenschaften wurde mit den Methoden der Infrarot-Spektroskopie untersucht. Es wurde die Theorie der korpuskularen Struktur des Skeletts der porösen Adsorbens-Xerogele ausgearbeitet. Es wurde die Wirkung dieser Struktur auf die Adsorption

und die kapillare Dampfkondensation theoretisch und experimentell untersucht.

V. K. SEMENTSCHENKO mit seinen Mitarbeitern hat umfangreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen der oberflächlichen Erscheinungen in Metall- und Salzschnmelzen durchgeführt. B. V. ILJIN hat die Benetzungswärmen der Festkörper durch verschiedene Flüssigkeiten bestimmt.

K. V. TSCHMUTOW und seine Mitarbeiter haben eingehend die statischen und kinetischen Charakteristiken umfangreicher Proben von einheimischen Ionenaustausch-Harzen ermittelt, umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiete der komplexbildenden Chromatographie unter Verwendung markierter Atome durchgeführt und eine hydraulische Modellierung der Sorptionssäulen verwirklicht.

Die Erscheinungen der Katalyse wurden in der SU allseitig und umfangreich studiert. L. V. PISSARSCHESKI hat im Jahre 1918 die Idee der Beteiligung der Katalysatorelektronen am katalytischen Vorgang und den Zusammenhang der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers mit dessen katalytischen Eigenschaften hervorgehoben. Indem S. S. ROGINSKI diese Vorstellungen entwickelte, hat er neue Gesetzmäßigkeiten bestimmt, welche die katalytischen Eigenschaften der Festkörper mit der Lage der sie zusammensetzenden Elemente im periodischen System verbinden, und den Zusammenhang der katalytischen Stoffeigenschaften mit ihren Halbleitereigenschaften gezeigt.

F. F. WOLKENSTEIN hat die Theorie der Chemosorption an Halbleitern ausgearbeitet, nach der die freien Elektronen und Löcher zu Adsorptionszentren werden. Mit anderen Worten: Diese Rolle spielen die freien Wertigkeiten des Adsorbens, die auf dessen Fläche wandern. Jeder Fall der Chemosorption wird von der Spaltung einer Bindung innerhalb des sorbierten Moleküls, dessen Umwandlung in ein Radikal oder Dissoziation in zwei Radikale begleitet. Der Verfasser hat bewiesen, daß im Verlauf der Oberflächenausfüllung immer neue Adsorptionszentren entstehen, die auf der Oberfläche schneller erscheinen, als ihre Ausfüllung vor sich geht. Die katalytischen und die Adsorptionseigenschaften der Halbleiter sind eng miteinander verbunden. F. F. WOLKENSTEIN hat eine theoretische Prognose über den Zusammenhang zwischen der Elektroleitfähigkeit des Halbleiters und dessen katalytischer Aktivität geäußert, was durch die Untersuchungen sowjetischer und ausländischer Autoren bestätigt wurde.

S. S. ROGINSKI und seine Mitarbeiter haben umfangreich die physikalische Chemie der Katalyse, d. h. die Struktur der Katalysatoren, die Natur ihrer aktiven Oberfläche und die Regelung der Katalysator-

eigenschaften durch verschiedene Zusätze studiert. Es wurde die Erscheinung der Gaspromotierung der metallischen Katalysatoren und die chemische Konzeption der aktiven Oberfläche entdeckt, nach der den Mikro Beimischungen und den Abweichungen in der Zusammensetzung des Festkörpers von der Stöchiometrie eine wichtige Rolle in der Schaffung der aktiven Strukturen zukommt. Ausgehend davon haben S. S. ROGINSKI, O. M. TODES und L. J. MARGOLIS das Verfahren der chemischen Modifizierung der Katalysatoren vorgeschlagen. In Zusammenarbeit mit N. P. KEIER wurde unter Anwendung markierter Atome die differentiale Isotopenmethode der Katalysatorenuntersuchung ausgearbeitet, die es ermöglichte, neue wertvolle Angaben über die Natur der aktiven Oberfläche zu erhalten.

Auf dem Gebiete der Erscheinungen der heterogenen Katalyse waren die Arbeiten von A. A. BALANDIN sehr wichtig, der die Multiplett-Theorie vorgeschlagen hatte, nach der den strukturellen und energetischen Faktoren eine besonders wichtige Bedeutung in der Katalyse zugeschrieben wird. A. A. BALANDIN hat bewiesen, daß die elementare katalytische Aktion nur unter bestimmten Verhältnissen der zwischenatomaren Abstände in den reagierenden Molekülen und im kristallinen Katalysatoren-gitter möglich ist (Prinzip der strukturellen Entsprechung). Er hat auch auf die Wege zur Berücksichtigung der Rolle von Faktoren wie der Energie der Bindungen, die sich im Laufe der Reaktion bilden und zerreißen (einschließlich der Bindungen im Zwischenkomplex mit dem Katalysator), der Adsorptionspotentiale und der Reaktionswärmen hingewiesen (Prinzip der energetischen Entsprechung). Diese zwei Prinzipien ergeben die Möglichkeit, sowohl die Besonderheit der katalytischen Reaktion als auch die der für sie notwendigen Katalysatoren zu berücksichtigen wie auch das Verhalten der Moleküle auf der Katalysatoroberfläche vorauszusagen.

A. A. BALANDIN hat die Methode zum Studium der Adsorption an katalytisch aktiven Zentren ausgearbeitet, indem er hierin die Messungen von deren freier Energie, Wärme und Entropie einschließt, was höchst wesentlich für die heterogene Katalyse ist, da ihr das Adsorptionsstadium immer vorangeht. Auf Grund der Reaktionen der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und auch der Dehydrierung und Dehydratation der Alkohole wurde bewiesen, daß die Bindungsenergie zwischen dem Molekül und dem Katalysator aus der Kinetik des Prozesses bestimmt werden kann. Bei diesen Arbeiten wurde die Notwendigkeit der Atomorientierung der reagierenden Moleküle in bezug auf den Katalysator bestätigt.

Unter Anwendung des sogenannten Sextettmodells (nach SELINSKI, Abb. 1) erklärt die Multiplett-Theorie die katalytische Dehydrierung der

Sechsringverbindungen an Metallen, wenn sich das in die Reaktion eintretende Molekül flach auf die Oberfläche des Platins, Palladiums, Nickels und anderer Metalle legt. Die Theorie erklärt, warum sich nur Metalle mit bestimmter kristalliner Struktur und bestimmten Atomhalmessern in diesem Fall als aktiv erweisen, warum nur die Sechsringe nach diesem Mechanismus dehydriert werden können und warum sie nur aromatische und nicht gesättigte Systeme bilden.

Die Multipllett-Theorie hat die Aktivität des Rheniums und einiger Legierungen als Katalysatoren von Dehydrierungsreaktionen vorausgesagt. Sie hat ebenfalls die Dehydrierung des Cyclohexans an den Oxyden des Chroms, Molybdäns und anderer Metalle erklärt. In diesem

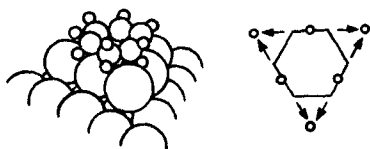


Abb. 1. Sextettmodell der Dehydrierung von Cyclohexan



Abb. 2. Dublettmodell der Dehydrierung von Butan

Falle sind die Moleküle nach den Kristallkanten orientiert. Nach der Multipllett-Theorie kann die Orientierung der Moleküle nach den Kanten die Dehydrierung auch anderer Systeme, z. B. des Cyclopentans und der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, bedingen. Folglich können die Begrenzungen, die im Falle der metallischen Katalysatoren beobachtet werden, für oxydische Katalysatoren beseitigt sein.

Einen großen Fortschritt bedeutet das von A. A. BALANDIN auf Grund der Modellvorstellungen der Multipllett-Theorie geschaffene harmonische Klassifizierungssystem von dublett- und tripllett-heterogenkatalytischen Reaktionen, das die Struktur des Zwischen-(Multipllett-)Komplexes widerspiegelt, der auf dem Katalysator entsteht. Diese Klassifizierung hat nicht nur alle bereits bekannten Dublett- und Tripllett-Reaktionen, sondern auch alle prinzipiell möglichen erfaßt. Die mathematische, physikalische und chemische Seite der Multipllett-Theorie haben es A. A. BALANDIN und seinen Schülern ermöglicht, der Lösung der komplizierten Aufgabe eines rationellen Austausches der Katalysatoren näherzukommen.

Von großer Bedeutung für die Entwicklung von Theorie und Praxis der Katalyse sind die Werke der sowjetischen Gelehrten W. A. ROITER, G. K. BORESKOW und D. A. FRANK-KAMENETZKY, die die Makrokinetik heterogener katalytischer Reaktionen, d. h. den Einfluß der Über-

tragung der Stoffe und der Wärme, auf die Geschwindigkeit dieser Prozesse behandeln.

Forschungsarbeiten in der chemischen Thermodynamik wurden in der UdSSR ziemlich weitgehend durchgeführt.

Thermodynamische Funktionen einzelner anorganischer Verbindungen, Verbindungsgruppen, Lösungen und Legierungen wurden für gewisse theoretische Verallgemeinerungen und praktische Probleme (vornehmlich in der Metallurgie) von vielen Wissenschaftlern gemessen, wobei neue Werte gewonnen wurden, die heute in speziellen Tabellen enthalten sind. Man studierte die Thermodynamik von Sulfiden, Oxyden, Chloriden, Wolframaten und Wolframoxyden und eine Reihe anderer Objekte (E. W. BRITZKE, A. F. KAPUSTINSKY, A. N. WOLSKY, J. I. GERASSIMOW u. a.). Viele Forschungsarbeiten wurden auf dem Gebiete der Thermodynamik von Metallen und Legierungen durchgeführt.

Akademienmitglied ANDREJ N. NESMEJANOW und seine Mitarbeiter haben den Dampfdruck vieler Metalle und Legierungen im festen Zustand unter Anwendung radioaktiver Indikatoren gemessen.

Neue thermochemische Werte wurden von M. M. POPOW, S. M. SKURATOW und ihren Mitarbeitern gewonnen, die die Wärmetönungen bei der Entstehung einer Reihe organischer Stoffe sowie die Wärmetönungen bei der Polymerisation und Polykondensation in fester Phase bestimmten.

Die Erforschung chemischer Gleichgewichte in Komplexverbindungen, besonders bei hohen Temperaturen, war von großem Interesse für viele Bereiche der Technik (thermische und katalytische Crackprozesse der Ölprodukte, Verbrennungsprozesse usw.). Experimentelle Forschung auf diesem Gebiete wurde von A. W. FROST, I. N. GODNEW, P. G. MASLOW, W. M. TATEWSKY u. a. durchgeführt.

Recht interessante Resultate gewannen I. R. KRITSCHESKY und seine Mitarbeiter bei der Messung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten unter Hochdruck (bis auf einige zehntausend atü). Sie entdeckten eine grundsätzlich neue Erscheinung: die beschränkte gegenseitige Löslichkeit von Gasen unter Hochdruck und bei einer überkritischen Temperatur. Daß die Gasgemische in Phasen zerfallen können, wurde bereits vor 50 Jahren von VAN DER WAALS vorausgesehen; es blieb jedoch rein hypotetisch und wurde praktisch in Laboratorien und Werken bei der Arbeit mit komprimierten Gasen nicht angewendet. Der experimentelle Nachweis dieser Phasentrennung soll Beachtliches leisten bei der Lösung einer Reihe technologischer Hochdruckprobleme.

Forschungsarbeiten auf dem Gebiete photochemischer Prozesse wurden von A. N. TEREININ und seinen Mitarbeitern durchgeführt.

Sie wiesen als erste nach, daß eine direkte Photodissoziation der Moleküle möglich ist, und zwar eine Dissoziation der Ionenmoleküle vom Typus NaJ in neutrale Atome sowie eine Photodissoziation der Moleküle in entgegengesetzt geladene Ionen. A. N. TERENIN entwickelte ein Fluoreszenzverfahren zum Studium der photochemischen Dissoziation der Moleküle. Das Verfahren besteht darin, daß die Fluoreszenz der Dissoziationsprodukte bei der Bestrahlung des in Frage kommenden Gases oder Dampfes durch Licht verschiedener Wellenlänge beobachtet wird. Auf diese Weise kann die Natur des primären photochemischen Stadiums bestimmt werden, was für das Studium der Kinetik photochemischer Reaktionen sehr wichtig ist. Dieses Fluoreszenzverfahren erwies sich als besonders wirksam bei der Anwendung der aromatischen Verbindungen, und zwar der Farbstoffe, bei photochemischen Reaktionen.

Das primäre Stadium der Bestrahlung unter Einwirkung von ultravioletem oder sichtbarem Licht ist die Anregung eines dieses Licht absorbierenden und dabei nicht dissoziierenden Moleküls. A. N. TERENIN, der ein Schema der Energiewandlung bei den angeregten Molekülen ausarbeitete, wies eine besondere Funktion metastabiler Triplettzustände bei photochemischen Reaktionen der aromatischen Verbindungen nach. Diese aktiven Zustände eines dabei entstehenden Biradikals spielen A. N. TERENIN zufolge eine ausschlaggebende Rolle bei der Verbleichung der Farbstoffe im Licht.

Im letzten Jahrzehnt wurde in der Sowjetunion ein neuer Zweig der physikalischen Chemie intensiv entwickelt, und zwar die Radiationschemie. Man bestrahlt mit Gammastrahlung starker Kobalt-60-Quellen, mit Röntgenstrahlen aus speziellen Anlagen, mit einem Elektronenbündel hoher Spannung oder unmittelbar in den Kanälen der Uranreaktoren.

Neue Ergebnisse wurden bei der Lösung verschiedener chemischer Radiationsprobleme erhalten. Die Untersuchung der Radiolyse von Wasser und wäßrigen Lösungen in den Werken P. I. DOLINS, W. ERSCHLERS und M. A. PROSKURNINS vertieften unser Wissen über die Mechanik und Kinetik dieser Prozesse. Man stellte folgendes fest: Führt man in die zu bestrahlende Lösung Akzeptoren ein, die auf eins der Produkte der Wasserradiolyse selektiv reagieren, so ist man in der Lage, auch andere Radikalprodukte faktisch völlig auszunutzen.

Als originelle Richtung erwiesen sich die Untersuchungen galvanischer Radiationsprozesse, die an den Elektroden bei der Radiolyse der Elektrolytlösungen erfolgen (W. I. WESELOWSKY und seine Mitarbeiter).

Die Radiolyse der Kohlenwasserstoffe in flüssigem und festem Zustand wurde von A. W. TOPTSCHIEW, L. S. POLAK u. a. untersucht.

Man wies nach, daß der Krackprozeß des n-Heptans unter Bestrahlung bei tieferen Temperaturen vor sich geht als der gewöhnliche thermische Krackprozeß.

In den Arbeiten über die Radiationsoxydierung organischer Verbindungen durch molekularen Sauerstoff (N. A. BACH und seine Mitarbeiter, B. M. MICHALOW) wurde nachgewiesen, daß die chemischen Radiationsprozesse je nach der Natur der zu bestrahlenden Verbindungen und der Temperatur als Nichtketten- oder als Kettenvorgänge erfolgen, aber nach der Art eines Kettenvorganges mit kurzen Kettengliedern.

Die Untersuchungen der Radiationspolymerisation gestattete uns, zwischen dem Polymerisationsvorgang der Ionen und dem der Radikale zu unterscheiden, wenn sie unter ionisierender Bestrahlung erfolgen (D. ABKIN). Diese Untersuchungen wiesen uns auf große Aussichten hin, die das Emulsionsverfahren der Polymerisation besitzt (S. S. MEDWEDEW). Man untersucht weitgehend die Veränderung der Polymerisate unter Bestrahlung. Wertvolle Resultate ergab die Messung der geänderten Werte in den mechanischen Eigenschaften von Polymerisaten unmittelbar bei deren Bestrahlung (J. S. LASURKIN, W. L. KARPOW mit seinen Mitarbeitern).

Eine neue Richtung der Verwendung der ionisierenden Strahlen weisen die Arbeiten von A. A. BALANDIN, V. I. SPITZIN und ihren Mitarbeitern über die Abscheidung aktiver fester Körper bei der Radiolyse wäßriger Lösungen. Die Wirkung der Radiation auf die Lösungen der Komplex-Salze des Platins ergab metallisches Platin bedeutend höherer Aktivität bei der katalytischen Reaktion der Tieftemperaturhydrierung des Cyclohexans, als sonst übliche Platinkatalysatoren besitzen.

In den Arbeiten W. W. WOJEWODSKYS und seiner Mitarbeiter wurden durch die elektronische paramagnetische Resonanz unmittelbar bei der Bestrahlung die instabilen freien Radikale gemessen, die unter Wirkung eines Elektronenbündels entstehen.

Dieses Verfahren gestattete, die Kinetik der Akkumulation freier Radikale und deren Verhalten zu untersuchen sowie die wahren Konzentrationsstellen freier Radikale in einer Reihe zu bestrahlender Verbindungen zu bestimmen.

Die Untersuchung der elementaren Reaktionen, die im Gasstadium unter Wirkung langsamer Elektronen vor sich gehen (N. N. TUNIZKY, W. L. TALROSE), zeigten, wie wichtig die Ionen-molekularen Reaktionen bei gewissen chemischen Radiationsprozessen sind.

P. J. GLASUNOW und A. K. PIKAJEW haben die Methodik der Gewinnung mächtiger Impulse elektronischer Strahlung und die Einwirkung

recht hoher Dosisgrößen auf radiolytische Wandlungen in wäßrigen Lösungen entwickelt.

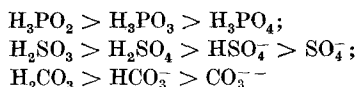
V. I. SPITZIN und seine Mitarbeiter fanden, daß die radioaktive Strahlung fester Körper deren physikalisch-chemische Eigenschaften (Reaktionsgeschwindigkeit des Isotopenaustauschs, Adsorptionseigenschaften usw.) wesentlich beeinflußt. A. A. BALANDIN, V. I. SPITZIN und ihre Mitarbeiter wiesen nach, daß der Katalysator katalytisch bedeutend aktiver wird, sobald er beträchtliche Mengen radioaktiver Isotope erhält.

In der Sowjetunion wurden die markierten Atome unter Benutzung radioaktiver und stabiler Isotope weitgehend angewendet beim Studium der chemischen Struktur der Stoffe, der Reaktionsvorgänge, der Beständigkeit und der Natur der Atomverknüpfung in den Molekülen sowie bei der Bestimmung vieler physikalisch-chemischer Konstanten. Die Benutzung der Reaktionen des Isotopenaustausches brachte hervorragende Erfolge auf verschiedenen Gebieten der Chemie.

A. A. GRINBERG und seine Mitarbeiter haben, wie schon oben erwähnt, die radioaktiven Isotope beim Studium der Struktur der Komplexverbindungen des Platins angewendet. Sie bestimmten den Austauschvorgang der Komplexverbindungen. In den Systemen $[\text{PtX}_4] - \text{X}^-$ bilden die Anionen X^- nach der Geschwindigkeit des Austauschs dieselbe Reihe $\text{CN}^- \rightarrow \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, wie auch nach der Bildungsfähigkeit der Komplexverbindungen.

Die Austauschfähigkeit anorganischer Halogenide gegenüber freien Halogenen und ihren Ionen wurde von A. E. POLESSITZKY, J. A. FIALKOW, J. A. NASARENKO eingehend untersucht. Diese stellten fest, daß die koordinierten Ionen der Halogene leicht beweglich sind, daß aber der Austausch sehr erschwert ist, wenn das Halogen das zentrale Atom der Komplexverbindung bildet. Es findet beispielsweise kein Austausch statt zwischen JO_3^- und J^- , BrO_3^- und Br^- .

Von recht großem Interesse sind die Untersuchungen von A. I. BRODSKY, E. I. DONZOWA u. a. beim Austausch des Sauerstoffs in den Anionen anorganischer Säuren. Man studierte den Isotopenaustausch des Sauerstoffs zwischen Wasser, angereichert durch O^{18} , und anorganischen Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen. Nach der Austauschgeschwindigkeit bilden diese Verbindungen folgende Reihe:



V. I. SPITZIN und seine Mitarbeiter wendeten Isotopenaustauschverfahren mit Hilfe von O^{18} , Deuterium und radioaktiven Isotopen an

beim Studium der Struktur der Aquopoly- und Heteropoly-Verbindungen sowie der Reaktionsvorgänge bei ihrer Bildung in Lösungen. Man untersuchte die Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs in den Sulfaten der Alkali-elemente bei hoher Temperatur für die Systeme $\text{Me}_2\text{SO}_4\text{--}^{18}\text{O}_2$ (W. G. FINIKOW) und $\text{Me}_2\text{SO}_4^*\text{--SO}_3$ (I. E. MICHAILENKO).

Die Geschwindigkeit des Schwefelaustauschs erwies sich als viel höher als bei Sauerstoff.

A. A. BRODSKY und seine Schule führten in großem Umfang Untersuchungen über Deuteriumaustausch mit verschiedenen organischen und anorganischen Stoffen durch. Diese Arbeiten ergaben eine Klassifizierung der Deuteriumaustauschreaktionen in „rasche“ und „langsame“. „Rasche“ Reaktionen erfolgen faktisch in Bruchteilen von Sekunden bei jeder Temperatur und brauchen keine Katalysatoren. Langsame Austauschprozesse werden in bedeutendem Maße durch Katalysatoren protolytischer Reaktionen bedingt sowie durch die Struktur der austauschenden Moleküle und die Beschaffenheit des Mediums. Die Deuteriumaustauschreaktion erfolgt rasch bei Vorhandensein freier Elektronenpaare an dem Atom, mit dem der Wasserstoff verbunden ist. Andernfalls verlangsamt sich der Prozeß.

A. I. SCHATTENSTEIN und seine Mitarbeiter studierten die Wirkung des Mediums auf die Reaktionen des Wasserstoffaustauschs in Lösungen und fanden, daß die Geschwindigkeit bei den Bindungen C—H, H—N, H—H, O—H, P—H und S—H von den sauren oder basischen Eigenschaften der Lösung und der Reagenzien abhängt.

G. P. MIKLUCHIN untersuchte mit Hilfe des Deuteriums die Verschiebungswege des Wasserstoffs in verschiedenen organischen Reaktionen. J. M. WARSCHAWSKY und S. E. WEISSBERG legten die Grenzen fest, in denen die Gleichung erster Ordnung für die Reaktionen des Isotopenaustausches angewendet werden kann. G. P. MIKLUCHIN und E. N. GURJANOWA studierten die Wirkung der Beschleunigungsmittel bei den Prozessen der Kautschukvulkanisierung und fanden dabei, daß die aktivsten Beschleunigungsmittel in die Reaktion des Austauschs mit elementarem Schwefel am leichtesten eintreten. Dies ermöglicht eine rationelle Auswahl der genannten Beschleuniger.

S. S. ROGNSKY arbeitete kinetische Reaktionsprinzipien des Isotopenaustauschs aus und trug in systematischer Weise reiches Material über Isotopenverfahren beim Studium chemischer Reaktionen zusammen.

Kennzeichnend für die Entwicklung der sowjetischen analytischen Chemie war die weitgehende praktische Einführung neuer physikali-

scher und physikalisch-chemischer Analysenverfahren. Klassische Analysenverfahren, Gewichts- und Volumenverfahren, werden auch weiter verbessert, bei der praktischen Anwendung aber mit vorhergehender chromatographischer oder extraktiver Verteilung kombiniert. Zum Fällen werden neue organische und anorganische Reagenzien weitgehend angewendet. Wichtige Resultate ergab die Anwendung der physikalisch-chemischen Analyse beim Studium der analytischen Reaktionsvorgänge (I. W. TANANAJEW, A. K. BABKO und ihre Mitarbeiter). Auf diese Weise bestimmte man die Zusammensetzung des Niederschlags, die Ionenstruktur in Lösungen, studierte man die Gleichgewichte und die Beständigkeit der Komplexverbindungen in Lösungen. K. B. JAZIMIRSKY entwickelte ein neues kinetisches quantitatives Analysenverfahren unter Benutzung der Analysenreaktionen, das die Bestimmung ultrageringer Mengen einer Reihe von Elementen in stark verdünnten Lösungen ermöglicht. Großen Nutzen für die analytische Chemie brachte die radiochemische Forschung W. G. CHLOPINS und seiner Schule auf dem Gebiete der Gesetze der Verteilung der Mikromengen von Elementen zwischen Niederschlag und Lösung, was für die analytische Abtrennung der Elemente aus ultrageringen Konzentrationen von großer Wichtigkeit ist.

Unter den physikalischen Analysenverfahren fanden die Kolorimetrie und die Spektrophotometrie große Verbreitung. Sie wurden weitgehend benutzt bei der Bestimmung der „Spuren“ der Elemente beim Vorhandensein stark konzentrierter Begleitstoffe. In diesem Zusammenhang studierten A. K. BABKO und seine Mitarbeiter durch das spektrophotometrische Verfahren die Struktur und die Konstanten der Instabilität einer Reihe gefärbter Komplexverbindungen. Vielkomponenten-Systeme wurden von N. P. KOMAROW und seinen Mitarbeitern spektrophotometrisch untersucht.

Das polarographische Analysenverfahren wurde bedeutend verbessert auf Grund der Forschungen sowjetischer Elektrochemiker. Man regte an, bei der Analyse geschmolzener Salze feste Elektroden anzuwenden. Man entwickelte auch ein polarographisches Amalgamverfahren.

Eine neue Richtung bildet das polarographische Oszillographieverfahren (J. P. GOCHSTEIN u. a.).

Neben der Potentiometrie und Konduktometrie begann man ein neues Analysenverfahren, die Coulometrie, anzuwenden. Es wurde erstmals von M. S. SACHARJEWSKY zur Bestimmung schwerer Metalle in Lebensmitteln verwendet. Später fand dieses Verfahren auch in anderen Bereichen Anwendung.

Wertvolle Resultate gewannen I. P. ALIMARIN und andere Autoren bei der Anwendung radioaktiver Isotope und deren Strahlung in der analytischen Chemie. Dies wird durch folgende Mittel erreicht:

1. Durch radioaktive Isotope markiert man das Reagens oder das zu bestimmende Ion;

2. man mißt die Absorption der Beta-Strahlung durch den untersuchten Stoff;

3. man mißt die Reflexion der Strahlung;

4. man aktiviert das zu bestimmende Element durch Neutronen oder andere Teilchen (Radioaktivierungsanalyse). Radiochemische Verfahren sind sehr fortschrittlich; sie gestatten es, eine hohe Bestimmungspräzision bei geringen Mengen der zu untersuchenden Stoffe (bis 10^{-16} g und geringer) zu erzielen. Das radioaktivierende quantitative Analysenverfahren wurde angewendet bei der Bestimmung der Beimengungen in Halbleitern, und zwar im metallischen Germanium. Bei der praktischen Arbeit analytischer Laboratorien werden Isotopenverdünnungsverfahren sowie radiometrische Titrationsverfahren u. a. immer mehr angewendet.

Eine wichtige Richtung in der sowjetischen analytischen Chemie war die Verwendung organischer Reagenzien bei der anorganischen Analyse (W. I. KUSNETZOW, L. M. KULBERG, A. S. KOMAROWSKY u. a.).

Man schuf eine Theorie der Wirkung organischer Reagenzien auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials, man entwickelte wissenschaftliche Grundsätze der Synthese neuer organischer Reagenzien, man verbesserte die Anwendung bereits bekannter organischer Reagenzien (Dioxime u. a.). Die sowjetischen Chemiker synthetisierten eine Reihe eigenartiger Präparate, wie „Zirkonon“, „Stilbaso“, „Berillon IREA“, „Gallion IREA“ u. a. Man gewann auch eine Reihe empfindlicher organischer Reagenzien, die Radikale anorganischer Säuren enthalten, wie „Arsenaso“ und „Toron“ (W. I. KUSNEZOW), sowie Derivate der schwefligen, der selenigen und der tellurigen Säure (I. P. ALIMARIN).

Sowjetische Gelehrte entwickelten eine Reihe neuer Indikatoren zur Volumenanalyse. Einen besonders wichtigen Platz nimmt darunter die Phenylanthranilsäure ein. Neue Indikatoren werden auch bei der merkurimetrischen und der komplexometrischen Titration benutzt. Interessante Untersuchungen wurden in den letzten Jahren bei der Entwicklung eines Verfahrens zur „Selbstentstehung der Reagenzien“ vorgenommen.

Bedeutende Erfolge erzielte man bei der Ausarbeitung verschiedener spezieller Analysenverfahren, solcher wie Gas- oder Spektralverfahren u. a., sowie bei der Analyse organischer Stoffe.

Wie aus diesem kurzen und nicht vollständigen Überblick ersichtlich ist, hat die sowjetische Chemie bedeutende Erfolge zu verzeichnen. Kenn-

zeichnend aber ist für sie eine unaufhaltsame Vorwärtsbewegung, ein Drang nach baldigem Abschluß der Entwicklung alter Fragestellungen, ein Übergang zu neuen, immer schwierigeren Problemen.

Weitreichende und vielfältige Aufgaben stehen vor den sowjetischen Chemikern in den bevorstehenden sieben Jahren. Sie sollen gelöst werden im Geiste eines immer fester werdenden Zusammenschlusses zwischen Wissenschaft und Praxis. Unsere Wissenschaft soll neue Verfahren zur Intensivierung der chemischen Produktion schaffen, technologisch bessere Prozesse erforschen, zu praktischen Zwecken neue wertvolle Stoffe mit vorgegebenen Eigenschaften herstellen. Wir halten es für notwendig, daß die Gelehrten in freundschaftlicher Zusammenarbeit mit den Werktätigen die Volkswirtschaft mit neuen theoretischen Forschungsergebnissen, Folgerungen, Empfehlungen und Entdeckungen bereichern, die den technischen Fortschritt in allen Bereichen der Volkswirtschaft beschleunigen und dadurch zur erfolgreichen Erfüllung und Übererfüllung unseres Siebenjahrplanes beitragen würden.

In der Chemie und der Industrie sehen sich jetzt die sowjetischen Gelehrten vor die Aufgabe gestellt, die Erdölchemie nach Möglichkeit zu bereichern und die Prozesse der Betriebstechnologie der direkten Synthese zu entwickeln, die den Übergang von der vielstufigen Technologie zu einer einfacheren Erzeugungstechnologie von Monomeren, verschiedenen synthetischen Stoffen und chemischen Produkten ermöglichen.

Man beabsichtigt, neue physikalisch-chemische Verfahren zur Initiierung chemischer Prozesse, darunter auch mit Hilfe von Atomradiation, in der Betriebspraxis weitgehend einzuführen. Die Anwendung elektrochemischer Verfahren, und zwar bei der organischen Synthese, soll bedeutend gefördert werden. Eine wichtige Aufgabe soll die weitere Entwicklung der Katalysatheorie darstellen und die Schaffung wissenschaftlicher Grundsätze bei der Wahl von Katalysatoren, vorwiegend zur Entwicklung kontinuierlicher Betriebsprozesse verschiedener Monomere und anderer wertvoller chemischer Produkte.

Besonders große Beachtung soll der Synthese neuer polymerer Stoffe geschenkt werden, die erhöhte Thermostabilität besitzen und Ölen und hydraulischen Flüssigkeiten gegenüber stabil sind. Versuchsarbeiten zur Synthese neuer Hochpolymerer mit anorganischer Kette im Molekül sowie rein anorganischer Polymerer sollen durchgeführt werden.

In der anorganischen Technologie setzt man sich zum Ziel, wirtschaftlichere Verfahren zur Produktion komplizierter und hochkonzentrierter Düngemittel zu entwickeln sowie die Verfahren zur Erzeugung verschiedener seltener Elemente und Konzentrate radioaktiver Isotope

als Strahlungsquellen weiterhin zu verbessern. Eine grundlegende theoretische Forschung bahnt der Technik künftiger Jahrzehnte den Weg. Dabei gedenken die sowjetischen Gelehrten theoretische und experimentelle Arbeiten in allen Zweigen der Chemie in großem Umfang vorzunehmen.

Die Synthese neuer Verbindungen ist von großem Interesse sowohl für Organiker wie für Anorganiker. In der anorganischen Chemie soll dieses Interesse zur Gewinnung von Derivaten aus wenig bekannten Stoffgruppen wie Sulfiden, Seleniden, Telluriden und niedrigsten Oxyden dienen. In der organischen Chemie erwarten wir eine weitere stürmische Entwicklung der Synthesen gemischt-organischer (metallorganischer) Verbindungen und deren Ausdehnung auf das ganze periodische System. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der Sandwich-Strukturen von allen Übergangselementen.

Außerdem beabsichtigt man in der organischen Chemie, die Forschung auf dem Gebiete von Naturstoffen, Vitaminen und Antibiotika weitgehend zu entwickeln.

Gründliches Studium der physikalisch-chemischen Natur der Polymeren und der Prozesse katalytischer Polymerisierung, Schaffung neuer Verfahren zur Bildung und Ausnutzung freier Radikale in chemischen Reaktionen, Entwicklung von Verfahren zur Gewinnung aktiver fester Körper mit vorgegebenen Eigenschaften (Sorbentien, Füllstoffe in Kolloidsystemen, Katalysatoren u. a.), Erweiterung der Anwendung der physikalisch-chemischen Mechanik — das ist nur eine kleine Aufzählung der Arbeiten, die auf dem Gebiete der physikalischen Chemie durchgeführt werden sollen.

Der allgemeine Aufschwung der wissenschaftlichen Forschung wird allerdings auch die analytische Chemie berühren, deren Verfahren unter weitgehender Anwendung der Automatisierung immer mehr die physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden benutzen sollen.

Ich glaube, daß die Pläne der Chemiker der Deutschen Demokratischen Republik mit unseren Plänen, die ich eben kurz dargelegt habe, viele gemeinsame Anhaltspunkte haben. Schon jetzt gibt es einen Kontakt zwischen einigen chemischen Wissenschaftsstellen unserer Länder. Nach einem einheitlichen Plan sollen in der UdSSR und der DDR in den Jahren 1959—60 90 Arbeiten gemeinsam ausgeführt werden. Das ist ja keine geringe Zahl, doch sind unsere Möglichkeiten zur gegenseitigen Hilfe und Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Chemie unerschöpflich.

Freundlicher Kontakt und schöpferische Zusammenarbeit sind stets bei den deutschen und den russischen Chemikern große Tradition ge-

wesen. Diese Freundschaftsbeziehungen wurden noch fester zwischen unseren sozialistischen Ländern. Wir haben ein gemeinsames Ziel — alle Errungenschaften der Wissenschaft zur Verbesserung des Lebens unserer Völker auszunutzen und unsere Bemühungen um den Weltfrieden zu stärken.

Ich will hier die Überzeugung äußern, daß wir, geeint durch dieses hohe Ziel, auf dem Wege einer weiteren Entwicklung der großartigen Wissenschaft Chemie vorwärtsschreiten werden zum Wohl der ganzen Menschheit.

Literaturverzeichnis

1. A. N. NESMEJANOW, Westnik der Akad. der Wissensch. der UdSSR **1957**, Nr. 11.
2. S. M. TICHOMIROW u. I. K. SAMARAJEW, Erfolge der Chemie **26**, H. 11 (1957).
3. W. P. BIBISCHEW, Chemische Wissenschaft und Industrie **2**, Nr. 5 (1957).
4. N. A. DOMNIN, Z. allg. Chem. **27**, H. 10 (1957).
5. I. L. KNUNJANZ, Chemische Wissenschaft und Industrie **2**, H. 5 (1957).
6. V. I. SPITZIN, Übersetzungen ausländischer Fachliteratur, H. 3. Aktuelle Probleme der anorganischen Chemie, Berlin 1958.
7. O. E. SWJAGINZEW, Z. anorg. Chem. **2**, H. 10 (1957).
8. P. P. BUDNIKOW, Z. angew. Chem. **30**, H. 10 (1957).
9. V. I. SPITZIN, Nuclear Engineering, Part. **VII**, Nr. 27 (1959).
10. A. N. NESMEJANOW u. M. I. KABATSCHNIK, Erfolge der Chemie **26**, H. 11 (1957).
11. A. N. NESMEJANOW, Periodisches System der Elemente von D. I. MENDELEJEV und die organische Chemie. Verlag der Akad. d. Wissensch. d. UdSSR (1959).
12. W. W. KORSCHAK, Erfolge der Chemie **26**, H. 11 (1957).
13. N. N. SEMJONOW, Hauptprobleme der chemischen Kinetik. Verlag der Akad. d. Wissensch. d. UdSSR (1959).
14. W. N. KONDRATJEW, Erfolge der Chemie **26**, H. 11 (1957).
15. A. N. FRUMKIN, Erfolge der Chemie **24**, H. 8 (1955).
16. A. N. FRUMKIN, Einige Ergebnisse der Entwicklung der Arbeit in dem Mechanismus der elektrochemischen Reaktionen im vergangenen Jahrfünft. Bericht der 4. Allunionskonferenz für Elektrochemie. Akad. der Wissensch. d. UdSSR. Moskau 1959.
17. P. A. REHBINDER, Erfolge der Chemie **26**, H. 11 (1957).
18. F. F. WOLKENSTEIN, Erfolge der Chemie **27**, H. 11 (1958).
19. A. K. BABKO, Werkslabor. **23**, Nr. 10 (1957).
20. I. P. ALIMARIN, Erfolge der Chemie **26**, H. 11 (1957).
21. A. N. NESMEJANOW, Westnik der Akad. d. Wissensch. d. UdSSR, Nr. 2 (1957).
22. W. S. FEDOROW, Aufgaben des wissenschaftlich-technischen Fortschritts in der chemischen Industrie. Verlag der Akad. d. Wissensch. d. UdSSR (1959).
23. V. I. SPITZIN, Z. anorg. Chem. **4**, H. 6 (1959).
24. A. P. WINOGRADOW, Hauptprobleme der Radiochemie. Verlag d. Akad. d. Wissenschaft d. UdSSR (1959).
25. Neue Aufgaben der Physikalischen Chemie, Z. physik. Chem. **32**, Nr. 7 (1958).
26. Der Siebenjahrplan und die Aufgaben der chemischen Wissenschaft. Erfolge der Chemie **28**, H. 3 (1959).

Moskau, Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften, Leninski-Prospekt 31.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1959.