

Chemiker, Verein deutscher Ingenieure u. a. m. — zeigt, welche Bedeutung diese der Tagung beimessen und beweist auch die Bedeutung der physikalischen Chemie für die ganze Wissenschaft und Technik.

In der geschäftlichen Sitzung wird Prof. Dr. Bodeinstein, Berlin, für die nächsten zwei Jahre zum Ersten Vorsitzenden der Gesellschaft gewählt. Die nächstjährige Tagung der Bunsengesellschaft soll in Berlin stattfinden. Prof. Dr. Henri, Zürich, überbringt die Einladung zu dem am 8. Oktober 1928 in Paris beginnenden internationalen Kongreß für physikalische Chemie.

**A. Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema:**

**„Die Arten chemischer Bindung und der Bau der Atome“.**

A. Sommerfeld, München: „Zur Frage nach der Bedeutung der Atommodelle.“

Vortr. verweist auf die ersten Vorschläge englischer Forscher für ein Atommodell, auf Lord Kelvins elastisches Modell und sein Modell der quasi-elastischen Kräfte mit kontinuierlicher Verteilung der positiven Ladung, auf J. J. Thomson's Ausbau des letzteren und die Einführung der Planckschen Konstanten in das Wasserstoffspektrum durch Arthur Haas, auf Rutherford's Entdeckung des Atomkerns und das bekannte Atommodell von Niels Bohr und auf Bohrs Theorie des periodischen Systems. Das Paulische Prinzip präzisiert die Frage nach dem Abschluß der Schalen und weist zugleich auf die Notwendigkeit hin, dem Elektron einen vierten Freiheitsgrad zu erteilen: der „Spin“ des Elektrons von Goudsmit und Uhlenbeck (Kreiselektron oder magnetisches Elektron). Das statische oder Kuben-Modell von Lewis und Langmuir wird trotz seiner Primitivität bis zu einem gewissen Grade durch die spätere Entwicklung gerechtfertigt. Gegen die Planetenmodelle läßt sich der allgemeine Einwand erheben, daß die Elektronenumläufe nicht beobachtbar und die Stellung der Bahnen im Atom unbestimmt sind. Deshalb vermeidet Heisenbergs Quantenmechanik die Vorstellung diskreter Bahnen und ersetzt sie durch einen mathematischen Formalismus von großer Sicherheit. Zu denselben Resultaten kommt auf anderem Wege die Schrödingersche Wellenmechanik, deren wahre Bedeutung eine statistische ist. Der Ort des Elektrons ist ungenau bestimmt, nur der durchschnittliche Aufenthalt des Elektrons an jeder Stelle läßt sich ermitteln. Gerade diese statistische Kenntnis wird für die Deutung der physikalischen und chemischen Tatsachen gebraucht. Die Erklärung der Atomeigenschaften und der Spektren durch die Quantenzahlen bleibt ungeändert erhalten. Nur die Deutung ist weniger konkret. Die früheren Planetensysteme können aber auch weiterhin als anschauliche Bilder dienen, ähnlich wie die Strukturformeln der Chemie. An der Theorie des periodischen Systems wird durch die wellen- bzw. quantenmechanische Wendung nichts geändert. Die Atomphysik ist in den letzten fünfzehn Jahren stetig und geradlinig fortgeschritten. Die neue statistische Auffassung der Atommodelle bedeutet einen besonders wichtigen Fortschritt.

H. G. Grimm, Würzburg: „Allgemeines über die verschiedenen Bindungsarten.“ (Energetische Verhältnisse, Grenzen und Übergänge zwischen den Bindungsarten.)

Das vorhandene Tatsachenmaterial über die Eigenschaften der chemischen Verbindungen erlaubt bekanntlich im Zusammenhang mit unseren Kenntnissen über den Bau der Materie mehrere Typen chemischer Verbindungen zu unterscheiden, deren Auftreten darauf zurückzuführen ist, daß es mehrere verschiedene Bindungsarten gibt. Obwohl man kein allgemein anwendbares eindeutiges Kriterium kennt, aus dem man bei jeder Verbindung auf die Bindungsart schließen kann, läßt sich aus der Gesamtheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften, aus den Valenzzahlen und aus dem Kristallgittertypus entnehmen, daß man fünf Verbindungstypen mit fünf verschiedenen Bindungsarten unterscheiden kann, wenn man sich auf die extremen Vertreter, die sich dem betr. Idealtyp weitgehend annähern, beschränkt. Vortr. charakterisiert die einzelnen Bindungsarten. Wir haben 1. die Salze, bekanntlich feste, zum Teil leichtlösliche, zumeist schwerflüchtige Stoffe, die aus Ionen aufgebaut sind und kristallisiert die so genannten „Ionengitter“ bilden; Moleküle im kinetischen Sinn

treten im Gitter nicht auf. Mit Hilfe des Bornschen Kreisprozesses läßt sich berechnen, daß bei der Verbindungsbildung diejenige Valenzstufe auftritt, bei der die meiste Energie freigesetzt werden kann, und daß die abgeschlossenen Elektronenschalen (von besonderen Fällen wie  $Cu^{**}$ ,  $Ti^{***}$  usw. abgesehen) energetisch bevorzugt sind. Das hat zur Folge, daß viele denkbare Verbindungen, wie  $NeCl$ ,  $NaCl_2$ ,  $AlCl$ ,  $AlCl_2$ ,  $AlCl_4$ , nicht stabil und daher nicht bekannt sind (Grimm und Herzfeld). Die Tatsache, daß man etwa 70 positive, aber nur etwa 10 negative Atomionen kennt, läßt sich ebenfalls auf die energetischen Verhältnisse, insbesondere das Vorzeichen der Elektronenaffinität der Halogene zurückführen. Die 2. Gruppe bildet die Nichtmetallmoleküle, sie sind größtenteils relativ schwer kondensierbar und weisen als Kristalle geringe Härtegrade auf. Zu ihnen gehören die anorganischen Verbindungen der Nichtmetalle, wie  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $ClJ$ ,  $N_2O_5$ ,  $H_2O$ , sowie fast alle organischen Verbindungen. Von den anderen Stoffklassen sind sie zunächst dadurch unterschieden, daß sie im kondensierten Zustand durch zwei Arten von Kräften, die starken innermolekularen und die schwachen zwischenmolekularen Kräfte, auf deren Schwäche die Flüchtigkeit und geringe Härte zurückzuführen ist, zusammengehalten werden. Eine besondere Rolle spielt der „Isosterismus“, d. h. die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften als Folge gleicher Summen der Elektronenzahlen und Kernladungen, z. B. bei  $CO$  und  $N_2$ ,  $N_2O$  und  $CO_2$ , sowie bei bestimmten Hydriden. Zur 3. Gruppe gehören die diamantartigen Stoffe, z. B.  $(C_{12}H_{12})$ ,  $(SiC)$ ,  $(AlN)$ ,  $(ZnS)$ , es sind feste, zumeist schwerflüchtige, schwerlösliche, vielfach harte Stoffe. Sie bilden „Atomgitter“, in denen weder Moleküle noch scharf ausgeprägte Ionen auftreten. Doch sind die Atome in diesen Gittern, im Gegensatz zu festen Edelgasen, stark gegen den Gaszustand geändert, da sie durch erhebliche Kräfte gebunden sind. Die 4. Gruppe, die Metalle, Metallverbindungen, Legierungen usw., sind zumeist feste, relativ schwerflüchtige Stoffe, die sich durch die bekannten „metallischen“ Eigenschaften auszeichnen. Sie liefern, soweit es bekannt ist, meistens einatomige Dämpfe und kristallisieren in Gittern, in denen weder Ionen noch Moleküle, noch die für diamantartige Stoffe charakteristische Bindungsart vorliegen. Die letzte Gruppe bilden die Stoffe mit zwischenmolekularen (van der Waalschen) Kräften. Es handelt sich hier um die Bindung, die zwischen den Atomen der Edelgase, bzw. zwischen den Molekülen der Nichtmetallmoleküle im kondensierten Zustand in die Erscheinung tritt. Im festen Zustand bilden sie echte Atomgitter, bzw. Molekülgitter. Im Gegensatz zu allen Stoffklassen wachsen die hier wirksamen Kräfte mit der Atom- bzw. Molekülgroße. Die Frage, ob es scharfe Grenzen oder allmähliche Übergänge oder beide Erscheinungen zwischen den einzelnen Bindungsarten gibt, ist erst bei wenigen Verbindungsreihen zu behandeln versucht und noch nicht allgemein eindeutig entschieden worden. Tatsache ist, daß man in vielen Reihen von Verbindungen auffällige Sprünge in den physikalischen Eigenschaften findet, die auf scharfe Grenzen der Bindungsart deuten, doch gibt es andere Reihen, in denen mehr allmähliche Übergänge auftreten; u. a. lassen die optischen Eigenschaften der Stoffe solcher Reihen verschiedene Grade der Deformation der Elektronenhüllen der Ionen und dadurch allmähliche Übergänge vermuten. Besonderes Interesse beanspruchen schließlich noch die Stoffe, bei denen ähnlich wie bei kondensierten Nichtmetallmolekülen mehrere Bindungsarten gleichzeitig auftreten, wie beim Graphit (diamantartige und metallische Bindung), wie bei  $(NaOH)$ ,  $(H_2O)$ ,  $(H_2OClO_4)$  und vielen Komplexverbindungen. Siloxen (Kautsky) und andere Stoffe, die in Schichtengittern kristallisieren, sowie Cellulose (K. H. Meyer und H. Mark) fügen sich in eine Reihe, bei der die Zahl der Richtungen des Kristalls, in denen die unpolare, „echte chemische“ Bindung vorliegt, von 3 auf 0 sinkt, während die Zahl der Richtungen, in denen zwischenmolekulare (van der Waalsche) Kräfte wirken, von 0 auf 3 steigt.

Prof. Herzog möchte vorschlagen, in der von Grimm gegebenen Tabelle die Cellulose vorläufig wegzulassen. Grimm bezieht sich auf eine vor kurzem erschienene Veröffentlichung, in der eine Hypothese über die Konstitution der Cellulose gegeben ist, es handelt sich aber nur um eine der

möglichen Hypothesen, zwischen denen noch nicht entschieden ist. Eine Reihe von Beobachtungen spricht zunächst gegen diese Hypothese. Solange man die chemische Konstitution einer Verbindung nicht kennt, soll man nicht zur physikalischen Diskussion übergehen. —

F. Hund, Rostock: „Quantenmechanik und chemische Bindung.“

Die neue Quantenmechanik von Heisenberg und Schrödinger ermöglicht im Prinzip die Berechnung aller Eigenschaften einer Moleköl. Mit ihrer Hilfe muß es also auch möglich sein, die für das Verständnis des Molekölbaues bisher benutzten empirischen Begriffe (Ionen- und Atommoleköl, Valenz) entweder exakt zu fassen oder als Näherungsvorstellungen hinzustellen oder als unberechtigt abzutun. Da die wirkliche Ausrechnung von Molekölern wohl nur in ganz wenigen Fällen durchgeführt werden kann, müssen wir versuchen, mit einfachen Mitteln wenigstens zu qualitativen Ergebnissen zu kommen. Ein Weg, der schon vor Entdeckung der strengen Quantenmechanik zu genäherter Angabe von Atomeigenschaften geführt hat, ist folgender: Man ändere in Gedanken die Kräfte zwischen den Bausteinen des Atoms (die Koppelungsverhältnisse) so ab, daß ein einfacher zu behandelndes mechanisches System entsteht, dessen Energietufen (Terme) man wenigstens genähert angeben kann. Denkt man sich jetzt die Koppelungsverhältnisse wieder stetig verändert und dem wirklichen Fall angenähert, so verschieben sich auch die Energiewerte stetig. Die Anzahl der Terme wird dabei nicht geändert, so lange nicht qualitative Eigenschaften des mechanischen Systems geändert werden. So ist es z. B. möglich geworden, selbst die verwickeltesten Atomspektren übersichtlich zu beschreiben und zu deuten.

N. V. Sidgwick, Oxford: „Koordinative Bindung und Elektronentheorie der Valenz.“

Vortr. versteht unter einem Moleköl im chemischen Sinne ein solches, dessen Existenz im gasförmigen Zustand oder wenigstens in Lösung festgestellt werden kann, und nimmt an, daß die gewöhnliche Bindung durch zwei gemeinsame Elektronen zwischen zwei Atomen zustande kommt. Die Elektronentheorie der Valenz ist vom chemischen Standpunkt befriedigend, sio vereinfacht das System der Molekölstruktur. Wenn wir wissen, wie viele Bindungen und welcher Art ein Atom in einem Moleköl bildet, so können wir die Gesamtzahl der Elektronen, die es aufweist, bestimmen und die Anzahl derselben, die es mit anderen gemeinsam hat. Durch Vergleich der so für eine große Reihe von Verbindungen erhaltenen Zahlen kann man gewisse Schlüsse über die Verhältnisse ziehen, die die Stabilität bestimmen. Diese Schlüsse sind zunächst nur empirisch, sie fassen die chemischen Beweise zusammen, ihre physikalische Rechtfertigung wird erst durch die Anwendung der neuen Mechanik auf die gemeinsamen Elektronen möglich, wie dies London bereits angebahnt hat.

P. Debye, Leipzig: „Die elektrischen Momente der Moleküle und die zwischenmolekularen Kräfte.“

Die Verteilung der Elektrizität in einem (ungeladenen) Moleköl kann charakterisiert werden durch seine Momente verschiedener Ordnung, die der Reihe nach für das molekulare Feld wichtig werden, wenn man, aus großer Entfernung kommend, an das Moleköl heranrückt. Das Moment erster Ordnung ist das Dipolmoment, das dann vorhanden ist, wenn der (elektrische) Schwerpunkt der negativen Ladungsverteilung nicht mit dem der positiven Ladungsverteilung zusammenfällt. Zur experimentellen Bestimmung des Dipolmomentes muß zunächst das mittlere elektrische Moment gefunden werden, das ein Moleköl im elektrischen Felde der Intensität  $I$  annimmt. Das mittlere elektrische Moment wird durch zwei Ursachen hervorgebracht: a) durch Deformieren, indem unter dem Einfluß des Feldes die Gleichgewichtsverteilung der Elektrizität im Moleköl abgeändert wird; b) durch Orientieren, indem eine Einstellungstendenz des Moleküls als Ganzes eintritt, sobald es ein Dipolmoment hat.

Zur Bestimmung der Polarität müssen die beiden Effekte getrennt werden; das ist nach zwei Methoden praktisch möglich. Ebenso wie wir eine Polarisation der Moleküle durch Deformieren und durch Orientieren unterscheiden müssen, hat im allgemeinen auch die Kraftwirkung zwischen Molekülen in großen Abständen zwei Ursachen. Die Gebilde können sich

gegenseitig orientieren und dadurch im Mittel eine Anziehungs- kraft hervorrufen; sie werden sich stets gegenseitig deformieren und sich infolgedessen anziehen. Beide Effekte sind wieder verschieden und temperaturabhängig. Nur der Effekt der Deformierung liefert eine Erklärung für die im Grenzfall hoher Temperaturen übrigbleibende van der Waalsche universelle Attraktion. Die entwickelten Vorstellungen sind also im Einklange mit der Quantentheorie in neuester Fassung und mittels derselben wenigstens im Prinzip einer tiefer vor- dringenden quantitativen Berechnung zugänglich.

V. M. Goldschmidt, Oslo: „Der Kristallbau und die Arten der chemischen Bindung.“

Als Bausteine eines Kristalls bezeichnen wir die Atome (resp. Ionen) oder Gruppen von Atomen, in die wir den Kristall zerlegt denken können. Die Art des Kristallbaues ist abhängig von Eigenschaften der Kristallbausteine, und diese Abhängigkeit kann derart ausgesprochen werden, daß der Bau eines Kristalls bestimmt wird durch Mengenverhältnis, Größenverhältnis und Polarisationseigenschaften der Bausteine. Es ist einleuchtend, daß zwischen den Arten der chemischen Bindung und dem Kristallbau gesetzmäßige Beziehungen bestehen müssen, insofern als beide Gruppen von Erscheinungen von Atom- und Ionen-eigenschaften gesetzmäßig abhängig erscheinen. Die Kenntnis des Kristallbaues und des physikalischen Verhaltens fester Körper kann uns Aufschlüsse über die Kräfte zwischen den Atomen (respektive Ionen) oder Atomgruppen liefern, aus denen der feste Körper gebaut ist. Folgende Arten von experimentell bestimmmbaren Daten an kristallisierten Stoffen erscheinen besonders wesentlich für Feststellungen über die Bindungskräfte zwischen den Kristallbausteinen:

1. Die Anordnung der Atome in Kristallen;
2. Die Abstände zwischen Atomzentren in Kristallen;
3. Die Festigkeitseigenschaften von Kristallen;
4. Elektrische und elektro-optische Eigenschaften von Kristallen.

Die Anordnungsweise liefert uns die Einteilung der Kristalle in zwei wichtigste Typen, Koordinationsgitter und Molekülgitter, sowie die interessanten Übergangstypen zwischen diesen beiden Extremen. Gittertypus und Bindungsart sind, wie eine Reihe von Beispielen darstellt, durch gesetzmäßige Beziehungen miteinander verknüpft. Durch das heute vorliegende Material über Kristallstrukturen können gesetzmäßige Beziehungen zwischen Atomabstand, Atomanordnung und Bindungsart in einer Reihe von Fällen dargetan werden. Die Festigkeitseigenschaften von Kristallen stehen, wie besonders Rois und Friedrich gezeigt haben, in nahen Beziehungen zu den Bindungskräften zwischen den Kristallbausteinen. Dies tritt besonders deutlich hervor, wenn man die Festigkeitseigenschaften unter Berücksichtigung von Atomanordnung und Atomabstand als Funktion der Bindungskräfte betrachtet. Die elektrischen und elektro-optischen Eigenschaften von Kristallen, wie Art und Größe der elektrischen Leitfähigkeit, pyro-elektrisches und piezo-elektrisches Verhalten, Refraktion und Dispersion als Funktion elektrisch geladener Partikeln liefern uns zahlreiche Daten, die für die Erkenntnis der verschiedenen Bindungsarten in Kristallen von großer Wichtigkeit erscheinen. Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Art der chemischen Bindung in Bau und Eigenschaften der Kristalle auf das deutlichste in Erscheinung tritt; die Kristallographie, die Lehre von der Struktur und von den Eigenschaften der Kristalle wird zur Chemie des festen Aggregatzustandes.

G. v. Hevesy, Freiburg i. Br.: „Die elektrische Leitfähigkeit als Kriterium der Bindungsart.“

Die Verfolgung der Äquivalenzleitfähigkeit und der Platzwechselverhältnisse in kristallisierten und geschmolzenen Verbindungen gestattet es, den Übergang von Ionengitter in Atomgitter zu verfolgen. Bei der Verfolgung der Auflösterung und Beweglichkeit des Silberions wurde untersucht, was geschieht, wenn wir von  $\alpha$ -Jodid zum  $\alpha$ -Sulfid,  $\alpha$ -Selenid,  $\alpha$ -Tellurid und zum Antimonid usw. gehen. Wenn wir vom extrem aufgelockerten  $\alpha$ -Jodidgitter zum  $\alpha$ -Sulfid- oder  $\alpha$ -Telluridgitter übergehen, geschieht zunächst keine nennenswerte Änderung in der Beweglichkeit der Silberionen, wenn wir aber zum Silberantimonid übergehen, so nimmt die Beweglichkeit des

Silbers wieder sehr stark ab. Die Silberionen sind beim Übergang vom Fluorid zum Jodid immer „unvollkommener“ geworden, bis sie endlich „zu schlecht“ geworden sind. Die Abnahme der Asymmetrie der Ladungsverteilung, die zunächst die Silberionenbeweglichkeit im Gitter gefördert hat, erreicht nunmehr eine solche Größe, daß die „unvollkommenen“ Ionen zunächst in „unvollkommene“ Atome übergegangen sind. Gehen wir vom Antimonid weiter zum Zinnid usw., so werden die Silberatome immer vollkommener. Der Weg, den wir angetreten haben, führt zum reinen Silbermetall. Die Leitfähigkeit- und Diffusionsmessungen, die zu den besprochenen Beweglichkeiten führten, sind nicht an Einkristallen, sondern an einem kristallinen Material angestellt worden. Nun fanden Vorr. und Obrutschewa im Falle eines Bleieinkristalls, daß in diesem, auch in der nächsten Nähe ( $2^\circ$  unterhalb) des Schmelzpunktes, keine Selbstdiffusion stattfindet, wogegen nach Kaltbearbeitung des Materials, oder sonstiger Zerstörung des Einkristalls, bei der erwähnten Temperatur eine nicht unbeträchtliche Selbstdiffusionsgeschwindigkeit nachgewiesen werden konnte. Wendet man die von ihnen gezogene Folgerung, daß in metallischen Einkristallen die Platzwechselgeschwindigkeit eine gänzlich verschwindende ist und erst die Störung der idealen Kristallanordnung (die irreversible Auflockerung) einen messbaren Platzwechsel ermöglicht, auf den Silberkristall an, so folgt, daß auch in diesem die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Silberatome eine verschwindend geringe sein wird. Der Übergang aus dem ionischen in das atomische Gebiet des Silbers läßt sich durch Messung der Elektronenleitfähigkeit seiner Verbindungen verfolgen, desgleichen durch die Untersuchung der Existenzgebiete der polymorphen Umwandlungen. Es gibt ferner einen zweiten Weg, der vom Ionenzustand des Silbers in dessen Atomzustand überführt, es geht dieser durch die bei tieferer Temperatur beständigen  $\beta$ -Modifikationen des AgJ, AgS, AgSe und AgTe hindurch. Hier zeigt sich der Übergang in das atomische Gebiet früher als im oben besprochenen Falle. Der Unterschied zwischen polarer und unpolarer Bindung, sowie das Übergangsgebiet zwischen ihnen kommt auch beim Studium von wässrigen und anderen Lösungen zutage, sowie bei Untersuchungen wie etwa die von Walden, Ulich und Birr über die Leitfähigkeit geschmolzener Pikrate. Die Verhältnisse sind jedoch hier weniger übersichtlich als in den oben besprochenen Fällen.

Adolf Smekal, Wien: „Elektrizitätsleitung und Diffusion in kristallisierten Verbindungen.“

Vorr. legt dar, daß ein temperaturabhängiges Nebeneinander von Ionen- und Atomverbindungen im Kristall, wie es v. Hevesy vermutete, ebensowenig zu bestehen braucht wie die Möglichkeit eines unmittelbaren Rückschlusses aus dem elektrischen Leitungscharakter des festen Stoffes auf seinen chemischen Bindungscharakter. Temperaturbedingte Änderungen des chemischen Bindungscharakters außerhalb der eigentlichen Umwandlungspunkte könnten an sicheren systematischen Abweichungen von den obigen Leitfähigkeitsformeln erkannt werden; möglicherweise reelle Andeutungen hierfür scheinen nur bei  $\alpha\beta$ -CuJ und  $\alpha$ -Cu<sub>3</sub>S vorzuliegen. Die Abhängigkeit der Ablösungsenergien von der chemischen Zusammensetzung stimmt mit dem Gang der Gitterenergien überein. Für die Beweglichkeit einer Ionenart ist hauptsächlich die Deformierbarkeit des stärker deformierenden Ions maßgebend, erst in zweiter Linie die Deformierbarkeit des anderen Ions. Die Größe des Leitfähigkeitsprunges beim Schmelzpunkt ist praktisch allein durch die Größe der Beweglichkeit bestimmt; Anzeichen für eine merkliche Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten konnten bisher nicht gefunden werden. Der Einfluß der Kristallsubstanz auf die Beweglichkeit eines Fremdions ist theoretisch abschätzbar; es gelingt so, die Abhängigkeit des Leitvermögens der Gläser von ihrer chemischen Zusammensetzung befriedigend vorauszusagen. Die Diffusionsvorgänge sind maßgebend für das Zusammenbacken gerührter Pulver (Tammann), für den Eintritt von chemischen Reaktionen zwischen trockenen Mischungen gepulverter Festkörper (Hedwall, Tammann) und für die Temperaturlage der Rekristallisationserscheinungen plastisch verformter Stoffe. In allen drei Fällen läßt sich nachweisen, daß der weitaus überwiegende Anteil an diesen Vorgängen den „Lockerbausteinen“ der Realkristalle zukommt.

H. Sponer, Göttingen: „Lichtabsorption und Bindungsart von Molekülen der Gase und Dämpfe.“

Die Lichtabsorption, d. h. der durch Licht bewirkte Übergang des Molekülsystems vom Normalzustand in einen angeregten Zustand kann mit großer oder kleiner Änderung der Bindungskräfte und damit der Schwingungsenergie verknüpft sein. Kleine Änderung der Kernschwingungsenergie bedeutet, daß die Dissoziationsarbeit in beiden Zuständen praktisch dieselbe ist. Große Änderung kann eine Schwächung oder Verstärkung der Bildungsenergie darstellen. Spektroskopisch betrachtet ist eine große Änderung des Schwingungsquantums verbunden mit dem Auftreten einer langen Serie, geringe Änderung mit dem einer kurzen Serie (Franck, London). Konvergieren die langen Serien gegen ein Kontinuum, so erklärt Franck dies so, daß in Analogie zur Atomlinienkonvergenz eine derartige Molekülbandenkonvergenz mit anschließendem Kontinuum einem Zerfall des Moleküls in Atome entspricht, die mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Aus dem Zustand (angeregt oder nicht angeregt) der Dissoziationsprodukte lassen sich Schlüsse auf die Art der Bindung in dem betreffenden Molekül ziehen. Aus Francks Überlegungen folgt, daß bei Molekülen, in denen im Grundzustand zwei Atome gegeneinander schwingen — Atommoleküle —, durch Lichtabsorption ein Dissoziationsprozeß eingeleitet wird, bei dem sich ein normales und ein angeregtes Atom bilden. Bei Molekülen, in denen Ionen gegeneinander schwingen, d. h. solchen, die bei genügender Steigerung der Schwingungsenergie im Grundzustand in zwei entgegengesetzt geladene Ionen dissoziieren würden — Ionenmoleküle —, kann durch Lichtabsorption eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom und außerdem in zwei normale Atome stattfinden. Die experimentellen Untersuchungen ergaben, daß der nach Franck für Atommoleküle typische Dissoziationsprozeß sich hat nachweisen lassen bei folgenden nichtpolaren Molekülen: J<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> (Kuhn); O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (Birge und Sponer), H<sub>2</sub> (Witmer, Dieke und Hopfield); S<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub> (Rosen). Ferner bei folgenden Molekülen, die man je nach der Größe des elektrischen Moments als mehr oder weniger polar annehmen kann: NO, CO (Birge und Sponer), JCl (Gibson und Ramsperger, Gibson), AgJ, AgBr, AgCl im Gaszustand (Franck und Kuhn), HJ (Bonhoeffer und Steiner, Franck und Kuhn, Gerke und Tingey). Wahrscheinlich ist auch HCl hierher zu rechnen. Als Ionenmoleküle im vorher angegebenen Sinne haben sich erwiesen: NaJ, KJ, CsJ, NaBr, KBr, KCl (Franck und Kuhn und Rolleson, v. Angerer und Müller, Müller).

H. v. Halban, Frankfurt a. M.: „Die Lichtabsorption von Lösungen starker Elektrolyte.“

Nach den Vorstellungen der klassischen Dissoziationstheorie setzten sich die Eigenschaften einer Elektrolytlösung ebenso additiv aus denen der einzelnen Molekül- (Ionen) Gattungen zusammen, wie diejenigen der Lösungen von Nichteletrolyten. Danach hätte der molekulare Extinktions-Koeffizient  $\epsilon$  der Lösung eines binären Elektrolyten eine ähnliche Abhängigkeit von der Verdünnung zeigen müssen, wie die molekulare Leitfähigkeit: Mit steigender Verdünnung asymptotische Annäherung an einen Grenzwert, der der Summe der Extinktions-Koeffizienten der beiden Ionen entspricht. Dieses Verhalten zeigen auch tatsächlich schwache Elektrolyte, zum mindesten mit einer solchen Annäherung, daß etwaige Abweichungen noch nicht festgestellt wurden. Die an einzelnen starken Elektrolyten beobachtete Unabhängigkeit des Extinktions-Koeffizienten von der Konzentration in einem Konzentrationsbereich, in welchem sich die molekulare Leitfähigkeit, die molekulare Gefrierpunktniedrigung usw. noch als konzentrationsabhängig erweisen, deutete Bjerrum durch die Annahme, daß jene Elektrolyte, unabhängig von der Verdünnung, praktisch völlig dissoziiert seien, und daß die Abhängigkeit der molekularen Leitfähigkeit usw. von der Verdünnung auf die Wirkung interionischer Kräfte zurückgeführt werden müsse. Danach würde die Lichtabsorption, im Gegensatz zu jenen anderen Eigenschaften, durch die interionischen Kräfte nicht beeinflußt. Es hat sich aber gezeigt, daß das Verhalten jener starken Elektrolyte (es handelte sich dabei vor allem um komplexe Salze und Säuren) nicht die Regel ist, wobei dahingestellt bleiben

mag, ob eine schärfere Prüfung auch bei diesen Stoffen Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Verdünnung ergeben würde. Bei der einzigen bisher untersuchten starken Säure aber, der Salpetersäure, ließ sich mit Sicherheit der Nachweis führen, daß die großen molekularen Änderungen (bis etwa 300% des Extinktions-Koeffizienten), welche in dem Konzentrationsbereich von etwa 10 n abwärts auftreten, nichts mit der Bildung von nichtdissozierten  $\text{HNO}_3$ -Molekülen zu tun haben können. Das Spektrum dieser letzteren gleicht weitgehend dem des Esters, während das Spektrum der Teilchen, auf deren Bildung die spektralen Änderungen in dem erwähnten Konzentrationsbereich zurückgeführt werden müssen, durchaus zu derselben Klasse gehört, wie diejenigen, die in den konzentrierten Lösungen der Nitrate auftreten. Danach muß man diese Spektren Gebilden zuschreiben, deren Bau, bzw. innere Bindungsart, denen des Ions weit näher steht, als denen der esterähnlichen nichtdissozierten Moleküle. Dann bleibt nur die Wahl zwischen komplexen Ionen einerseits, „assoziierten Ionenpaaren“ im Sinne von Bjerum andererseits. Die Allgemeinheit der Erscheinung sowohl als auch die Größenordnung der „Umbildungsgrade“ spricht für die zuletzt genannte Annahme. Dahin deuten auch der Einfluß des Lösungsmittels und die Abhängigkeit der Konzentration, bei welcher die Effekte anfangen, merklich zu werden, von der Wertigkeit des Kations.

G. Scheibe, Erlangen: „Übergänge zwischen verschiedenen Bindungsarten auf Grund der Lichtabsorption im gelösten und kondensierten Zustand.“

Das Absorptionsspektrum einer Substanz gibt uns Auskunft über die Energiedifferenz zweier Zustände eines Moleküls (Rotations-, Schwingungszustände, Elektronenkonfiguration). Änderungen im Aufbau des Moleküls werden sich im Absorptionsspektrum widerspiegeln. Im sichtbaren und Ultravioletten wird die Absorption bedingt durch Elektronensprung, mit dem meist Schwingungs- und Rotationszustandsänderungen verknüpft sind. Das Elektron kann hierbei in einen bestimmten energiereicheren Zustand gelangen oder es kann, wenigstens vorübergehend, völlig vom Molekül abgetrennt werden. Wenn man nach Zusammenhängen zwischen Bindungsart und Absorptionsspektrum sucht, wird man zwei Fälle zu unterscheiden haben. 1. Das fragliche Molekül enthält einen Chromophor, der bei Bindungsänderungen von Teilen des Moleküls nicht direkt beteiligt ist. Beispiel Phenol (Messungen von Ley). Verwandlung seines Alkalializes in den Ester beeinflußt den Chromophor (Benzolkern) nur indirekt. Die Sauerstoffabsorption liegt nicht im zugänglichen Teil des Ultravioletts. Das Absorptionsspektrum zeigt nur sekundäre Einflüsse. 2. Der Chromophor ist an der Bindung unmittelbar beteiligt. Beispiel: Alkalihalogenid und sein Übergang in einen Alkylester. Den Chromophor im Ultravioletten bildet das Halogenatom selbst, einmal als Ion, das andere Mal in undissoziierter Form. Hier wird man größere Änderungen der Absorption erwarten. 3. Als dritten Fall kann man noch berücksichtigen, daß der Chromophor, ohne zunächst an der Bindungsänderung beteiligt zu sein, nachträglich eine Umlagerung erleidet (Beispiel: Keto-Enolautomerie). In Lösungen, flüssigem und festem Zustand sind noch die Wirkungen der benachbarten Moleküle zu berücksichtigen. Man kann heute noch keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erkennen. Die Schwierigkeit liegt bereits in der Zuordnung der einzelnen Fälle zu den eben besprochenen drei Hauptgruppen. Bei den Halogeniden sind zwischen den beiden Extremen Salz und Ester als Prototyp der heteropolaren und homöopolaren Bindung prinzipielle Unterschiede auf Grund der Absorption festzustellen. Das Auftreten einer bestimmten Bindungsart ist mit den äußeren Bedingungen verknüpft, d. h. die Verhältnisse in Lösungen können mit dem Lösungsmittel variieren und sind nicht ohne weiteres auf andere Aggregatzustände zu übertragen. Die Erscheinungen der Absorption zwingen nicht zur Annahme weiterer Bindungsarten.

K. Fajans, München: „Deformation von Ionen und Molekülen auf Grund refraktometrischer Daten.“

Sieht man von dem noch wenig geklärten metallischen Zustand ab, so erscheinen als die zwei Grenztypen der chemischen Bindung auf der einen Seite das idealisierte Extrem der Bindung starrer undeformierbarer Ionen (ideale Ionenverbindung), auf der anderen Seite die in Fällen der Bindung zwischen

gleichen Atomen durch gemeinsame Elektronen realisierbare, ganz unpolare Bindung. Die ideale Ionenbindung wird am nächsten erreicht in den Alkalihalogeniden, und zwar sowohl in deren dampfförmigen Molekülen als auch im Kristallgitter. Ganz unpolär gebaut sind z. B. die Gasmoleküle  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , im kristallisierten Zustand Diamant, graues Zinn. Das Verhalten der meisten Stoffe, z. B. das des  $\text{HCl}$  in bezug auf das Dipolmoment, liegt zwischen dem der Grenztypen. Man nimmt zweckmäßig Übergänge zwischen den beiden extremen Bindungsarten an und kann so zwanglos viele Erscheinungen erklären, wie am Beispiel der Refraktion einer Reihe von Verbindungen gezeigt wurde.

#### Einselvorträge.

A. Magnus, Frankfurt a. M.: „Über die Dipolnatur adsorbierter Gasmoleküle.“

Eine Experimentaluntersuchung der Adsorption von Kohlendioxyd an Kieselsgäuregeln läßt in der adsorbierten Phase bei hohen Konzentrationen ein Verhalten des zweidimensionalen Gases erkennen, das sich durch eine Zustandsgleichung nach van der Waals gut beschreiben läßt. Doch zeigt sich statt der Attraktion realer Gase zwischen den adsorbierten Molekülen eine Abstoßung, die als Wirkung parallel orientierter Dipole aufeinander gedeutet wird. In der Größenordnung stimmt dieser Effekt überein mit der Abstoßung von Dipolen, deren Moment als induziertes Moment des Kohlendioxyds nach der Methode der elektrischen Bilder berechnet werden kann. Die Ergebnisse werden durch den Verlauf der Adsorptionswärme im Gebiete niedriger Drucke, die unmittelbar calorimetrisch bestimmt wurde, bestätigt.

H. Cassel, Berlin: „Über adsorptive Bindung.“

Im allgemeinen besteht die adsorptive Bindung nicht nur in der aus einer Richtung erfolgenden Anziehung einer unveränderlich starren Wand auf das Gasmolekül, vielmehr außerdem in einer Wechselwirkung mit den in der Grenzschicht benachbarten Molekülen des Adsorbens. Die thermodynamische Behandlung der Adsorption läßt sich formal stets in vollkommener Analogie zu der des Lösungsvorganges oder der Mischung durchführen. Eine umfassende kinetische Theorie des adsorbierten Zustandes wird die tatsächliche Ähnlichkeit mit dem gelösten Zustand nicht außer acht lassen können.

Otto Stelling, Lund: „Röntgenabsorptionsspektren und chemische Bindung.“

Daß das Röntgenspektrum eines Elementes keine rein additive Atomeigenschaft ist, wurde zum ersten Male im Physikalischen Institut zu Lund nachgewiesen, und zwar betreffs der Absorptionsspektren von Bergengren und etwas später von Lindh und betreffs der Emissionsspektren von Lindh und Lundquist. Aus den Untersuchungen von Lindh könnte man schließen, daß man durch das Studium von Röntgenabsorptionsspektren Schlüssefolgerungen betreffs der chemischen Bindung ziehen könnte, und Verf. hat seine Untersuchungen von diesem Gesichtspunkt aus durchgeführt. Die Untersuchungen umfassen die Einwirkungen von sowohl der Anzahl wie der Art der an den Elementen Phosphor, Schwefel und Chlor in verschiedenen Verbindungen gebundenen Atome oder Atomgruppen auf die Wellenlänge der K-Röntgenabsorptionsspektren dieser Elemente. Die Einwirkung verschiedener Bindungsarten ist bei Chlorverbindungen untersucht worden. Auch sind Versuche gemacht, die gefundenen Resultate in Zusammenhang mit der Deformationsvorstellung zu setzen.

E. Hückel, London: „Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässriger Lösung.“

Bekanntlich zeichnen sich das Wasserstoff- und Hydroxylion in wässriger Lösung vor anderen Ionen durch eine anomal große Beweglichkeit und einen kleineren Temperaturkoeffizienten derselben aus. Diese Tatsache legt die schon öfters geäußerte Vermutung nahe, daß der Beweglichkeitsmechanismus bei diesen beiden Ionen ein anderer als für die übrigen Ionen sei. Was zunächst das Wasserstoffion anbetrifft, so ist es insbesondere durch die Untersuchungen von Fajans über die Refraktion dieses Ions sehr wahrscheinlich gemacht, daß es als  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion im Wasser vorhanden ist. Man wird dann anzunehmen haben, daß infolge der Temperaturbewegung ein