

fungsvorschriften für die höheren Baubeamten bezüglich der Anrechnung der Diplomhauptprüfung.

Zusammenfassung.

Die Bestrebungen zum Schutz der Berufsbezeichnung „Chemiker“ und die Forderung des Befähigungsnachweises durch eine Staatsprüfung stehen im ursächlichen Zusammenhang. Die für den Chemikerstand bedeutungsvollen Fragen der Einführung einer solchen Prüfung wurden länger als ein Jahrzehnt umstritten, ohne daß man eine Lösung fand. Die Wertung der Promotion oder der Diplomprüfung bei der Anstellung im öffentlichen Dienst ist bei den einzelnen Verwaltungszweigen eine verschiedene geblieben, weil den Prüfungen „akademischen Charakters“ im Vergleich mit den eigentlichen Staatsprüfungen anderer wissenschaftlicher Berufe bei Anstellungen und bei Beförderungen nicht die gleiche Geltung zuerkannt wurde; die Staats-

prüfungen der Nahrungsmittelchemiker bedeuten nur eine Sonderregelung für einen beschränkten Kreis amtlich tätiger Chemiker. Da der Bedarf an Chemikern bei den Verwaltungen des Reichs, der Länder und der Körperschaften des öffentlichen Rechts erheblich zunimmt, so sollte man für diejenigen Chemiker, die sich der amtlichen Laufbahn widmen wollen, Staatsprüfungen einführen, von denen die erste einheitlich für alle Anwärter auf staatliche Stellen zu gestalten wäre, die zweite aber, nach Ableistung einer praktischen Vorbereitungszeit, sich den verschiedenen Aufgaben der einzelnen Geschäftsbereiche der Verwaltungen anzupassen hätte.

Eine solche Regelung würde mit Nachteilen für die Ausbildung der Chemiker nicht verbunden sein und zudem im Sinne unseres Standes nur Gutes schaffen können.

[A. 181.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Faraday Society.

Bristol, 24. und 25. September 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Lowrie, Cambridge.

Die diesjährige Tagung hatte als Hauptthema „Molekularspektren und Molekularstruktur“ gewählt. Die Vorträge gliederten sich um die drei Gruppen, I. Bandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Strahlengebiet, II. Raman-Effekt und III. infrarote Spektren in festen Stoffen, in flüssigen und in gasförmigen Stoffen.

I. Bandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Strahlengebiet.

Prof. J. E. Lennard-Jones und Prof. W. E. Garner, Bristol: „Allgemeine Einführung.“ —

Prof. O. W. Richardson, London: „Nomenklatur und Formelzeichen für die Spektren der zweiatomigen Moleküle.“

Die Grundzüge der Theorie der Bandenspektren sind jetzt, wenigstens soweit zweiatomige Moleküle in Frage kommen, genügend sichergestellt, um ein Formelsystem zu entwickeln, das es gestattet, sicher, einfach und im möglichsten Anschluß an die bisher gebräuchlichen Bezeichnungen der Spektrallinien die Verhältnisse wiederzugeben. Vortr. macht Vorschläge zur Vereinheitlichung der Nomenklatur und Formelzeichen auf dem Gebiet der Spektren zweiatomiger Moleküle, ausgehend von den Verhältnissen bei Wasserstoff und Helium. —

Prof. W. E. Curtis, Newcastle-upon-Tyne: „Über das Bandenspektrum des Heliums.“

Vortr. gibt eine Übersicht über unsere derzeitigen Kenntnisse des Heliumspektrums, die im sichtbaren und in dem ersten Ultraviolettabgebiete nahezu vollständig sind. Es bestehen zwei Systeme, ein Triplet- und ein Singletsystem, die einander sehr ähnlich sind, nur ist das Tripletsystem viel stärker. Die Struktur der aufeinanderfolgenden Banden in einer Sequenz zeigt eine stetige Änderung. Vortr. gibt die Werte der Elektronentermen und Schwingungsfrequenzen in einer Tabelle wieder, ebenso die Unterschiede in den Rotationswerten der ersten und letzten Glieder jeder Sequenz. —

Dr. R. C. Johnson, London: „Die Elektronenstruktur zweiatomiger Moleküle mit besonderer Berücksichtigung des Kohlenoxyds.“

Vortr. geht aus von der Hund'schen Ansicht über das Molekül als eine Interpolation zwischen zwei Grenzfällen, den getrennten Atomen und dem vereinigten Atom. Letzteres kann man sich entstanden denken dadurch, daß man die beiden das Molekül aufbauenden Atome so nahe aneinander bringt, daß ihre Kerne ineinander verschmelzen. Jedem einfachen Molekül entspricht ein derartiges Atom, obwohl die Synthese auf diesem Wege nur im Gedankenexperiment möglich ist. Die Quantenzahlen des Moleküls entsprechen denen des vereinigten Atoms in einem nicht gleichmäßigen, axialsymmetrischen elektrischen Feld. Die Ähnlichkeit des Moleküls mit dem vereinigten Atom im elektrischen Feld ist für die Zuweisung der Quantenzahlen

schnell verwendet worden, auch für die Bestimmung der Molekülschalen usw. Vortr. wendet nun diese Anschauungen für die Molekularsynthese und Dissoziation der aufbauenden Atome an. Die Elektronenkonfiguration des Moleküls muß zu derjenigen der aufbauenden Atome in Beziehung stehen, und die Dissoziationsenergie des Moleküls und die Elektronenzustände der durch die Dissoziation entstehenden Atome müssen mit der Struktur in Übereinstimmung stehen. Beim Kohlenoxydmolekül kennen wir mindestens 16 Bandensysteme, die dem neutralen CO-Molekül zuzuschreiben sind, und drei weitere für das CO-Ion. Vortr. erörtert die Frage nach der Natur des normalen Elektronengipfels der CO-Moleküle. Die Deutung der Elektronenzustände des Kohlenoxydmoleküls durch die Elektronenkonfiguration führt zu der Annahme einer Reihe neuer Molekularkonfigurationen. Aus den Untersuchungen schließt Vortr., daß die Dissoziationsprodukte zwei normale Atome sind. —

Prof. R. S. Mulliken, Chicago: „Bandenspektren und Atomkerne.“

Die Erscheinungen der wechselnden Intensitäten und der fehlenden Linien in den Bandenspektren sind zur Zeit die Hauptquelle unserer Kenntnisse über die Protonen und Kernwinkelmomente. Eine weitere Quelle unserer Kenntnisse geben die Hyperfeinstrukturen der Atomspktrallinien. Vortr. gibt eine Übersicht unserer derzeitigen Kenntnisse über die wechselnden Intensitäten und damit verknüpften Isotopen. In Spektren von Molekülen, welche zwei an Ladung und Masse gleiche Kerne enthalten, findet man in jeder Reihe der Bandenlinien immer die eine Linie sehr schwach oder sogar verschwunden. Heisenberg und Hund haben zur Erklärung dieser Erscheinung angenommen, daß für die Existenz irgend eines Molekülzustandes alle Protonen, wie auch alle Elektronen antisymmetrisch sein müssen. Das einfachste Molekül, das die durch Protoneantisymmetrie ausdrückbaren Erscheinungen zeigt, ist der Wasserstoff. Vortr. verweist auf die Untersuchungen, welche zeigten, daß die normalerweise beobachtete spezifische Wärme des Wasserstoffgases bei tiefen Temperaturen durch Berechnung aus diesen Verhältnissen abgeleitet werden kann. Bonhoeffer und Hartreck haben bei der spektroskopischen Untersuchung von Wasserstoff, das bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht ist, gezeigt, daß durch Erwärmung auf Zimmertemperatur in den H-Banden des Sekundärspektrums die fehlenden Linien gerade diejenigen sind, die bei gewöhnlichem Wasserstoff am stärksten auftreten. —

R. T. Birge, Los Angeles (Californien): „Neuere Untersuchungen über Isotopen in Bandenspektren“ (gemeinsam mit H. D. Babcock, A. S. King, W. F. Giauque und H. L. Johnston).

In starker Annäherung müssen die elektrischen Felder zweier Isotope identisch sein. Alle chemischen und physikalischen Eigenschaften mit Ausnahme derjenigen, die von der Masse abhängen, müssen identisch sein. Zweiatomige Moleküle, die Isotope enthalten, werden die gleichen Kerne besitzen, wenn sie nicht schwingen, und die gleiche Hookesche Konstante, die diese Schwingung regelt. Das Ruhemoment dieser beiden wird jedoch verschieden sein, ebenso die Frequenz der

Schwingung, da diese Größen von der Masse abhängig sind. Die quantitativen Unterschiede der Moleküle können sofort berechnet werden, wenn man weiß, wie die verschiedenen Konstanten der Bandenspektren von der Masse abhängen. Die Zahl und die Lage der elektrischen Anteile muß in zwei Isotopen verschieden sein und daher werden sich die elektrischen Felder auch etwas unterscheiden. Dies bewirkt den sog. Elektronen-Isotopen-Effekt in Atomen und Molekülen. Die Eigenschaften der Bandenspektren der Isotopen müssen sich im Zusammenhang mit der Änderung der Vibrationsenergie, die für eine gegebene Bande eines Systems charakteristisch ist, zeigen, sowie mit der Änderung der charakteristischen Rotationsenergie für eine gegebene Linie der Bande. Jedenfalls sind die Isotopen mit den Massen 17 und 18 bei Sauerstoff, und das Isotop mit der Masse 13 beim Kohlenstoff nachgewiesen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß alle Elemente Isotope besitzen, wenn auch zum Teil nur in sehr geringen Mengen. Für die Auffindung dieser schwachen Isotopen ist die Bandenspektralanalyse dem Massenspektrographen überlegen. —

Prof. J. Patkowski, Wilna, und Prof. W. E. Curtis, Newcastle-upon-Tyne: „Der Isotopen-Effekt im Absorptionspektrum von Jodmonochlorid.“

Der isotope Charakter von Chlor und Brom ist Anlaß für das Auftreten von Doppelbanden im JCl und von Triplettbanden im Br_2 . Man kennt heute schon eine Reihe von Beispielen von Bandenspektren, die isotop Effekte zeigen. In all diesen Fällen ist der Effekt der gleichen Art, man sieht Isotopbanden annähernd proportional ihrer Entfernung von der Ursprungsbande und diese Art scheint für alle heteropolaren Moleküle charakteristisch zu sein. Die Bandensysteme homöopolarer Verbindungen sind hiervon verschieden. Die Schwingungen sind deutlich unharmonisch, die Änderungen in der Frequenz sehr groß, mit dem Ergebnis, daß große Änderungen in der Schwingungsquantenzahl auftreten, und die Sequenzen sich dermaßen überdecken, daß sie nur durch die Analyse des Spektrums aufgefunden werden können. Die Werte der Schwingungsfrequenzen bei JCl betragen 382 cm^{-1} für das normale Molekül und 224 cm^{-1} für das erregte Molekül. Die entsprechende Abnahme der Bindungskraft (etwa 2,9 : 1) ist annähernd die gleiche im Cl_2 (3,2 : 1) und im J_2 (2,8 : 1). Die mit diesem Bandensystem verknüpfte Elektronenfrequenz beträgt $13\,674 \text{ cm}^{-1}$ (1,69 V). —

Prof. F. Hund, Leipzig: „Chemische Bindung.“

Um uns ein qualitatives Bild über das Molekül zu machen, denken wir uns zwei Zentren mit verschiedenem Abstand. Vernachlässigen wir die aus der Abstoßungskraft der beiden Zentren kommende Energie, so erhalten wir ein System, das bei großen Entfernungen in 2 Atome oder Ione übergeht, bei kleineren Entfernungen in ein Atom. Es ist ein typischer quantenmechanischer Effekt, die Kräfte im System hängen von den Elektronen ab. Dieser Effekt hat keine Analogie in der klassischen Theorie. Bei den zwei getrennten Atomen ändern sich die Werte nicht, wenn das Elektron des einen Atoms mit dem Elektron des anderen Atoms ausgetauscht wird. Bei H_2 sind die beiden Elektronen in äquivalenten Kreisen, bei HeH ist nach dem Pauli'schen Prinzip das dritte Elektron in einem höheren Kreis. Die Ansichten der chemischen Valenz führen nicht zu einer Erklärung der Bindung. —

R. T. Birge, Los Angeles: „Die Bestimmung der Dissoziationswärmen mit Hilfe der Bandenspektren.“

In einer früheren Arbeit über die Dissoziationswärme nichtpolarer Moleküle hatte Vortr. ein Verfahren zur Berechnung der Dissoziationswärmen aus den Bandenspektren angegeben. Durch ein Verfahren zur Angabe der Vibrationsfrequenz kommt er zu genaueren Werten der Dissoziationswärme. Die Werte für die Dissoziationswärmen betragen für N_2 9,1 V, für O_2 6 V, für NO 6,6 V und für CO 10,3 V. —

V. Kondratjew und A. Leipunsky, Leningrad: „Die Rekombinationsspektren der Halogene und die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung aus den Atomen.“

Theoretische Erwägungen, die sich auf optische Dissoziation 2-atomiger Moleküle stützen, zeigen, daß die Bildung eines homöopolaren Moleküls aus zwei Atomen in einem Elementarprozeß nur in den Fällen auftreten kann, wenn eins der zwei das Molekül aufbauenden Atome angeregt ist. Die hohen Werte für die Lebensdauer von aktivem Wasserstoff und Stickstoff

sind hierauf zurückzuführen. Beutler und Polanyi haben gezeigt, daß im Fall der Bildung heteropolarer Moleküle aus Atomen, wobei keine vorangehende Erregung notwendig ist, die Verbindung der Atome nicht bei jedem Stoß stattfindet. Vortr. zeigt nun, daß die gleiche Erscheinung auch bei den homöopolaren Verbindungen der Moleküle auftritt. Die Untersuchung des Thermoluminiscenzspektrums verschiedener Halogenlampen, die in einer evakuierten Röhre aus auf 1000° erhitztem Quarz angeregt wurden, zeigten, daß das Spektrum vollständig dem des Absorptionsspektrums des entsprechenden Halogens entspricht. Das Bandenspektrum kann als die Folge einfacher Wärmestöße zwischen den Molekülen angesehen werden. Das dem langwelligen Teil des Spektrums folgende kontinuierliche Spektrum im kurzweligen Teil röhrt nach Ansicht der Vortr. von der Wiedervereinigung der Atome her. Dieser Prozeß ist die vollständige Umkehrung der Photodissociation. Für das Brom konnte gezeigt werden, daß die Brommoleküle aus den Atomen nur durch einen Dreierstoß entstehen. —

E. Bengtsson und E. Hultén, Stockholm: „Bandenspektren und Elektronenzustände einiger Metallhydride.“

Vortr. untersuchten die Bandenspektren der neutralen und ionisierten Metallhydride der ersten, zweiten und dritten Gruppe des periodischen Systems (AuH , HgH und AlH). Die Untersuchungen geben eine Bestätigung der Bohrschen Ableitung des periodischen Systems. —

S. Barrat, London: „Die Spektren von Metallmolekülen.“

So weit man aus den Dampfdichtebestimmungen schließen kann, sind die Dämpfe der meisten positiven Elemente einatomig. Die Untersuchung der Absorptionsspektren der gleichen Dämpfe zeigte nun, daß diese Schlussfolgerung nicht ganz zuverlässig ist und daß eine Reihe metallischer Dämpfe eine geringe Menge von zwei- oder mehratomigen Molekülen enthalten, denn sie zeigen gut definierte und oft sehr intensive Bandenspektren. Am bekanntesten sind derartige Spektren bei den Alkalimetallen und bei Quecksilber. Die Untersuchung der Absorptionsspektren von Mischungen der Metalldämpfe ergab, daß viele dieser Mischungen Molekülverbindungen zeigen, denn in den Dämpfen konnten charakteristische Bandenspektren nachgewiesen werden. Die Alkalimetalle selbst und ihre Legierungen miteinander zeigen ausgedehnte Bandenspektren im gleichen Spektralgebiet, so daß gewisse dieser Banden in jedem Absorptionsspektrrogramm auftreten. Viele Metalle, insbesondere die der zweiten und dritten Gruppe des periodischen Systems, können flüchtige Subchloride bilden, die scharf entwickelte Absorptionsspektren zeigen. Da in den meisten Laboratoriumsproben der Metalle geringe Mengen von Chloriden als Verunreinigung enthalten sind, so treten bei der Verdampfung in üblicher Weise die Subchloridbanden im Absorptionsspektrum auf, und diese sind vielfach als die wahren Molekülspektren der Metalle angesehen worden. Durch Zusatz geringer Mengen eines Alkalimetalls zu dem Dampf konnten diese Fehler beseitigt werden. —

F. J. G. Rawlins, Cambridge: „Sichtbare Absorptionsspektren in einigen kristallinischen Salzen der seltenen Erden.“

Vortr. hat die Nitrate und Sulfate von Praseodym, Neodym und Samarium mikroskopisch und inkrospektroskopisch untersucht. Die sichtbaren Absorptionsspektren der kristallinischen Nitrate und Sulfate von Praseodym, Neodym und Samarium sind den Ionen Pr^{3+} , Nd^{3+} und Sm^{3+} als Träger zuzuschreiben. Diese Spektren sind den seltenen Erden eigentlich infolge der unvollständigen Natur ihrer inneren Elektronenschalen. —

Prof. J. E. Lennard-Jones, Bristol: „Über die Elektronenstruktur einiger 2-atomiger Moleküle.“

Die Molekülspektren können nur durch die Elektronenstruktur gedeutet werden. Die genaue Kenntnis der Elektronenstruktur gibt uns die Bedingungen an, unter denen Atome sich mit Molekülen verbinden können. Vortr. gibt eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet und verweist insbesondere auf das Austauschprinzip von Heitler und London und das Aufbauprinzip. —

G. Herzberg, Darmstadt, und G. Scheibe, Erlangen: „Über die Absorptionsspektren von Methylhalogeniden und einigen anderen Methylverbindungen im Ultraviolet und im Schumann-Gebiet.“

Scheibe hat die Spektren der Halogenionen in Lösungen im Schumann-Gebiet untersucht. Es wurden dann mit

demselben Apparat die Ultraviolettspektren einiger Methylverbindungen gemessen. Methyljodid zeigt eine breite kontinuierliche Absorptionsbande mit einem Maximum im Gebiet λ 2500. Feinstruktur konnte selbst mit einem großen Hilger-Quarzspektrographen nicht aufgefunden werden. Deshalb kann man wohl den Schluß ziehen, daß diese Bande wirklich kontinuierlich ist und dem photochemischen Dissoziationsprozeß des Moleküls entspricht. Ein ganz ähnliches Absorptionsspektrum zeigen Methylbromid und Methylchlorid, die kontinuierliche Absorptionsbande ist in diesen Fällen noch breiter. Methylalkohol und Methylcyanid zeigen ein Absorptionsspektrum, das dem Methylchlorid sehr ähnelt und bis zu λ 1600 kontinuierlich ist. Die von Leifson für Äthylchlorid festgestellten Banden sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen. —

C. F. Goodeve und C. P. Stein: „Über das Absorptionsspektrum von Chlordioxyd.“

Die Versuche führten zu der Annahme, daß Chlordioxyd eines der wenigen mehr als zweiatomigen Moleküle darstellt, das eine teilweise Analyse seines Spektrums gestattet. Dies begünstigt die Ansicht, daß das Molekül wie ein zweiatomiges Molekül wirkt, dessen Sauerstoffatome eng miteinander verbunden sind und wie eine Einheit wirken. Die geringe Bildungswärme des Chlordioxyds aus einem Sauerstoffmolekül und einem Chloratom geben eine weitere Stütze für diese Struktur. —

II. Raman-Effekt.

Sir C. W. Raman, Kalkutta: „Untersuchungen über die Molekularstruktur mit Hilfe der Lichtstreuung.“

Der Raman-Effekt wurde in Gasen, Dämpfen, kristallinen und amorphen festen Stoffen und in einer großen Anzahl organischer und anorganischer chemischer Stoffe nachgewiesen. Das Spektrum bestand in einigen Fällen aus Linien, in anderen aus mehr oder weniger diffusen Banden oder mehr oder weniger diffusen kontinuierlichen Spektren, die die Linien oder Bandenspektren begleiteten. Zur theoretischen Erklärung dieser Erscheinung nahm Vortr. an, daß ein Energieaustausch zwischen Quantum und Molekül auftritt. Bei Gasen ist die Intensität der Lichtstreuung sehr schwach, aber durch Verwendung hoher Drucke und Spektrographen mit starker Lichtsammlung, intensive Beleuchtung, konnten die Schwierigkeiten der Untersuchung überwunden werden. Die große Bedeutung der Arbeiten mit Gasen zeigte sich darin, daß hier die Freiheit des Moleküls für Schwingung und Rotation am größten ist, und man daher schärfere Linien und größere Auflösung als im flüssigen Zustand erhalten kann. Der erste Kristall, an dem die Lichtstreuung beobachtet und untersucht wurde, war Eis. Die Untersuchungen sind deshalb von Interesse, weil man hier die einzige Substanz vorliegen hatte, an der man direkt festen und flüssigen Zustand vergleichen konnte. Die bei Kristallen auftretenden Linien sind zunächst sehr scharf, verschwimmen aber immer mehr mit steigender Temperatur, und im amorphen Quarz werden sie so diffus, daß sie überhaupt nicht beobachtet werden können. Die Frequenzmessungen allein geben noch nicht die genügenden Aufschlüsse. Man muß auch quantitative Untersuchungen über die Intensität der neuen Linien durchführen, insbesondere über die Linien der ursprünglichen Wellenlänge und der einfallenden Strahlen. Die verschiedenen Linien scheinen in verschiedenem Maße polarisiert zu werden. Die absolute Intensität der Streustrahlung mit geänderten Wellenlängen ist viel kleiner als die der klassischen Streuung. Eine wichtige Frage ist, wie Intensität und Polarisation durch Zustandsänderungen beeinflußt werden. Die Dispersionstheorie, wie sie von der Wellenmechanik formell gegeben ist, erklärt die Erscheinungen der Lichtstreuung. Vortr. glaubt, daß die ganze Frage erfolgreicher behandelt werden kann durch Feststellung der Beziehungen zwischen Molekularlichtstreuung, infrarote Absorption und Dispersionstheorie. —

R. W. Wood, John-Hopkins-Universität: „Die Methoden der Erregung von Raman-Spektren.“

Vortr. hat in den letzten Jahren den Raman-Effekt an einer Reihe von festen Stoffen, Flüssigkeiten und Gasen untersucht. Da die Streuung sehr rasch mit abnehmender Wellenlänge abnimmt, scheint es zunächst, als ob die Verwendung monochromatischer Strahlung im äußersten Ultraviolet bei geringster Expansionszeit Spektren geben würde. Dies ist jedoch nur der Fall bei Stoffen, die keine merkliche Absorption,

Fluoreszenz oder chemische Änderung durch die Erregung zeigen. Wenn man z. B. bei Benzol versucht, die Strahlung Hg 2536 anzuwenden, dann dringt sie nur in die Tiefe eines Bruchteils eines Millimeters, während Strahlung von etwas größerer Wellenlänge die flüssige Masse vollständig durchdringt, aber infolge der starken Fluoreszenz die schwachen Raman-Linien vollständig maskiert werden. Eine Reihe organischer Flüssigkeiten, die man für chemisch rein hält, zeigen starke Fluoreszenz, wenn sie nicht ganz frisch destilliert sind. Besonders tritt dies auf bei Flüssigkeiten, die in mit Kork verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Kork enthält ein lösliches fluoreszierendes Harz. Die besten Resultate erhält man in einem Heliumrohr, das mit Ultravioletglas umgeben ist. —

Prof. J. Cabannes, Paris: „Abnahme der Lichtfrequenzen durch Molekularstreuung.“

Eine Theorie der molekularen Lichtstreuung ergibt die Annahme, daß die Lichtwellen in jedem Molekül ein elektrisches Moment proportional dem Feld erregen. Diese Molekularplets schwingen mit der Frequenz der erregenden Welle und strahlen Wellen aus. Diese kleinen Wellen werden durch Interferenz vollständig ausgelöscht. Die Verteidiger der Diffusionstheorie nehmen die Moleküle im Medium in Ruhe an. Nach dieser Annahme muß die Frequenz des diffundierten Lichtes immer gleich sein der Frequenz des einfallenden Lichtes. Die Moleküle sind jedoch nicht stationär, und ihre gegenseitige Lage, ihre Richtung und Deformation schwanken infolge der Molekularbewegung. Es ist kein Grund für die Annahme vorhanden, daß die Änderungen unendlich langsam vor sich gehen. Die Molekularbewegungen und die Stöße führen zu einer Vermehrung des diffundierten Lichts entsprechend dem einfallenden Licht. Die Rotation und Schwingung der Moleküle muß im Spektrum des diffusen Lichtes Sekundärlinien zu beiden Seiten der Hauptlinien erzeugen. Je dichter die Medien, z. B. die Flüssigkeiten, sind, desto mehr werden die Erscheinungen durch die Stöße und intramolekularen Wirkungen beeinflußt. Vortr. gibt eine Erklärung des Raman-Effekts durch die Theorie der Lichtquanten. Die Untersuchungen in Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen zeigten immer eine Verschiebung der Linien nach dem Infrarot. Vortr. nimmt an, daß außer den Dichteschwankungen noch andere Schwankungen vorhanden sind, die das stark polarisierte Licht diffundieren. Die Bedeutung dieser Diffusion als Ergebnis dieser Schwankungen ist gleich groß wie die aus den Dichteschwankungen, aber die Natur dieser hypothetischen Schwankungen muß erst aufgedeckt werden. —

Prof. J. Cabannes, Paris: „Polarisation der Raman-Strahlung in Flüssigkeiten und Kristallen.“

Von den Untersuchungen über Raman-Strahlen sind besonders diejenigen hervorzuheben, die sich auf die Polarisation der Sekundärstrahlen beziehen. Alle Sekundärstrahlen, die durch die gleiche Frequenzänderung charakterisiert sind, befinden sich im gleichen Polarisationszustand, gleichgültig, welches die Frequenz der erregenden Strahlung ist. Der Polarisationszustand schwankt aber innerhalb weiter Grenzen. Vortr. hat die Depolarisation der Sekundärstrahlen in einer Reihe von Flüssigkeiten untersucht, so im Benzol und Äthyläther, in Phosphortrichlorid und -tribromid, in Kohlenstofftetrachlorid und Zinntrichlorid. Im allgemeinen schwankt die Depolarisation der Sekundärstrahlen in der gleichen Flüssigkeit sehr stark zwischen einer und der anderen Strahlung. Sie kann kleiner oder größer sein als die Depolarisation der ohne Wellenänderung herbeigeführten diffusen Strahlung, ist aber nie größer als der Einheit entsprechend. Die Depolarisation an Quarz und Islandspat wurde untersucht. Im Quarz ist sie im allgemeinen geringer als im Islandspat. —

Prof. P. Dauré, Montpellier: „Über die Untersuchung des Raman-Effekts in einigen verflüssigten Gasen.“

Vortr. hat den Raman-Effekt im flüssigen HCl, NH₃ und CH₄ bei Atmosphärendruck untersucht. Bei flüssigem Ammoniak ist das Vorhandensein von H₃N·NH₃-Molekülen anzunehmen. —

Prof. H. S. Allen, Glasgow: „Raman-Linien im Spektrum der elektrischen Entladung.“

Unterwirft man Wasserstoffgas der elektrischen Entladung, dann werden Linien der Balmerreihe von den Wasserstoffatomen emittiert, und die benachbarten Gasmoleküle werden dem

Bombardement von Lichtquanten der entsprechenden Frequenz unterworfen. Man muß daher erwarten, daß jede Balmerlinie von einem System schwächerer Linien des Raman-Spektrums begleitet ist. Will man die Raman-Linien photographisch festhalten, so muß man die Empfindlichkeit der Platte oder des Films für das speziell untersuchte Gebiet besonders berücksichtigen sowie auch den Effekt jedes kontinuierlichen Spektrums, das anwesend sein kann und die schwachen Linien überdeckt. —

A. M. Taylor, Rochester (N. Y.): „*Der Raman-Effekt in einigen Verbindungen vom Typus AX₄*.“

Vortr. hat eine Reihe von Stoffen untersucht, die in ihrem Molekül die Gruppe AX₄ enthalten, wie wäßrige Schwefelsäure, wäßrige HClO₄ und kristallisiertes KClO₄. Die Raman-Spektren in Lösung wurden photographisch aufgenommen, gemessen und mit dem Infrarotspektrum verglichen. Die Frequenz der Strahlung der AX₄-Gruppe nimmt ab mit Zerstörung der Kristallschicht und Hydrierung der Gruppe. Im Fall von SO₄²⁻ wird sie noch weiter verringert durch die Entziehung von Wasser und Einführung von H-Ionen, so daß das Molekül H₂SO₄ entsteht. Vortr. nimmt an, daß die H-Ionen das SO₄²⁻-Ion durchdringen und daß H₂SO₄ sich zu einer Molekularschicht kristallisiert. —

A. C. Menzies, Leicester: „*Bemerkung über die Planpolarisation der Raman-Spektren*.“

Im Raman-Spektrum sind viele Linien planpolarisiert in paralleler Richtung zu den nicht modifizierten Linien, während die anderen Linien unpolarisiert sind. Für diese Erscheinung ist noch keine Erklärung gefunden, die mit der Kramers-Heisenberg'schen Dispersionstheorie übereinstimmt. Vortr. hat Versuche über die Polarisation der Linien im Spektrum der von Flüssigkeiten senkrecht zum einfallenden Strahl gestreuten Lichtstrahlen durchgeführt. Aus den Ergebnissen zieht er den Schluß, daß viele der Erscheinungen deutet werden können durch Vergleich der Richtung der einfallenden und ausfallenden Schwingungen im Molekül, die bei polarisierten Linien parallel, bei nichtpolarisierten senkrecht aufeinanderstehen. —

III. Infrarotspektren.

a) In festen Stoffen.

D. C. Schaefer, Breslau: „*Die Infrarotspektren fester Stoffe*.“

Vortr. berichtet über die bisher durchgeführten Messungen des Infrarotspektrums fester Körper. Unter Verwendung der Quarzlinsenmethode haben Rubens und v. Baeyer die größte bisher bekannte Infrarotwellenlänge ermittelt. In einem Quecksilberbogen konnte eine Wellenlänge von nahezu 1/3 mm isoliert werden. Geht man zu Kristallen über, die in der Basisgruppe mehr als zwei Kerne enthalten, z. B. Carbonate, Nitrate, Sulfate usw., dann werden die Verhältnisse komplizierter. Die Untersuchungen zeigten, daß die Fundamentalschwingungen den Ionen SO₄, CO₃, NO₃ usw. zuzuschreiben und unabhängig von der Natur des Kations sind. Aus diesen Untersuchungen folgt weiter, daß diese Gruppen in allen Kristallen von annähernd der gleichen Dimension sind, d. h. daß in allen Sulfaten die Dimension der SO₄-Gruppe die gleiche ist, was auch sehr gut mit den Ergebnissen der modernen Röntgenanalyse übereinstimmt. Unter all den Problemen des Raman-Effekts hält Vortr. am interessantesten die Frage, warum nicht alle Spektrallinien im Raman-Effekt erscheinen. Einige Versuche zur Klärung dieser Frage sind vom Vortr. durch Untersuchung des Raman-Effekts in Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumfluorid, Natriumfluorid und Calciumfluorid begonnen, sowie durch die Untersuchungen der Carbonate und des Natriumnitrates. Ein weiteres Gebiet eröffnet sich hinsichtlich der Untersuchung der Beziehungen zwischen Infrarotspektrum und Raman-Effekt. —

A. M. Taylor, Rochester (N. Y.): „*Infrarotspektren von Salzen, die die Gruppe AX₄ enthalten*.“

Vortr. hielt die Messung der Absorptionsspektren verschiedener Salze mit der Gruppe AX₄ für wertvoll, um die Beziehungen zwischen den Schwingungen und der Größe und elektrischen Konstitution der Gruppe festzustellen und eine Beziehung zwischen Absorptionsspektren im unsichtbaren Gebiet und im Infrarot aufzufinden. Für die Untersuchung wurde ein Verfahren verwendet, das im wesentlichen sich auf die Tolks-

dorf'sche Methode stützt. Untersucht wurden Sulfat, Chromat, Perchlorat und Permanganat des Kaliums. Die Kaliumsalze wurden gewählt, weil sie in wasserfreier Form kristallisieren. Alle untersuchten Salze zeigten eine intensive Absorption bei etwa 10 μ. Die von Schaefer aufgestellten Reflexionskurven zeigten die zweite charakteristische Frequenz bei etwa 16 μ für die Sulfate, bei den Chromaten bei Wellenlängen oberhalb 20 μ. Die bei allen Salzen bei etwa 9 oder 11 μ auftretende Frequenz ist auf die Oszillation der Sauerstoffatome zurückzuführen, die in all diesen Gruppen enthalten sind. Die übrige Frequenz entspricht der Schwingung des Zentralatoms, die naturgemäß von der Masse des Atoms abhängt. —

A. M. Taylor, Rochester (N. Y.): „*Das Bandenspektrum von KMnO₄ im kristallisierten Zustand und in Lösung*.“

Das Mn-Ion, welches Licht absorbiert, ist fähig, Schwingungen einer bestimmten Frequenz in dem Tetraeder der umgebenden Sauerstoffatome auszuführen. Vortr. hat das Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganats im Infrarot bestimmt, und die gefundene Frequenz stimmt gut überein mit den aus den sichtbaren Spektren erhaltenen Werten. Löst man Kaliumpermanganat in Wasser, so sind die erhaltenen Banden weniger ausgebreitet. Die Frequenz ist geringer, und dies zeigt, daß die Schwingung des Mn-Atoms innerhalb der MnO₄-Gruppe verlangsamt wird, d. h. die negativ geladene Gruppe umgibt sich mit einer Atmosphäre gerichteter Wassermoleküle. Die Dipole der Wassermoleküle sind so gerichtet, daß ihr Feld eine Anziehung für die negativ geladenen Sauerstoffatome darstellt. Es folgt eine Verringerung der Vibrationsfrequenz. Die Unterschiede in den Banden des kristallisierten und gelösten Kaliumpermanganats schreibt Vortr. dem Einfluß der Solvation auf das MnO₄-Ion zu. —

b) Infrarotspektren flüssiger Stoffe.

D. J. Lecomte, Paris: „*Einführung in das Studium der Infrarotspektren von Flüssigkeiten*.“

Im allgemeinen folgen die Reflexionsspektren der Flüssigkeiten den Eigenschaften der Absorptionsspektren. Aus den Spektren der Flüssigkeiten kann man leicht eine Beziehung zwischen Infrarotspektrum und chemischer Konstitution feststellen. Die Spektren der primären Alkohole sind einander bis etwa 10 μ sehr ähnlich sowohl in Lage wie Intensität der Hauptbanden. Bei den sekundären und den tertiären Alkoholen beobachtet man eine Änderung der Lage der Banden unterhalb 10 μ. Aus der Kenntnis des infraroten Spektrums kann man daher auf die Struktur einer Verbindung schließen. —

G. B. Bonino, Bologna: „*Infrarotbanden von Wasserstoff in Verbindung mit Kohlenstoff im Molekül organischer Verbindungen*.“

Die Untersuchungen des Vortr. führten ihn zu der Hypothese, daß die Banden von etwa 3,4 μ den Oszillatoren zuzuschreiben sind, die durch die CH-Bindung im Molekül hervorgerufen werden, daß es sich also in den meisten Fällen um die Wirkung eines mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatoms im Molekül handelt. Diese Bande von etwa 3,4 μ tritt in allen Verbindungen mit der CH-Gruppe auf. Die Intensität nimmt ab, wenn der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff progressiv durch Halogenatome ersetzt wird, und verschwindet, wenn alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffe substituiert sind. Die neuen Messungen der Frequenzen der Absorptionsmaxima im infraroten Spektrum nach den Untersuchungen des Raman-Effekts bestätigen diese Annahme, soweit Infrarotspektren und die Lage des Maximums genau gemessen werden konnten. Neben den Banden der CH-Gruppe im infraroten Spektrum zwischen 2,9 und 3,6 μ zeigen organische Flüssigkeiten noch andere charakteristische Banden, so bei etwa 3,0 μ eine der OH-Gruppe zuzuschreibende Bande, sowie Banden, die den Gruppen NH und NH₂ zuzuschreiben sind. —

J. W. Ellis, Los Angeles: „*Molekularabsorptionsspektren von Flüssigkeiten unterhalb 3 μ*.“

Das Spektralgebiet unterhalb 3 μ, das zwar nur einen verhältnismäßig geringen Anteil des gesamten Infrarotspektrums darstellt, ist für die Untersuchung und Deutung der Absorptionsspektren von Molekülen sehr wertvoll. Besonders die Absorptionsspektren organischer flüssiger Moleküle zeigen in diesem Gebiet zahlreiche Banden. Vortr. berichtet über eine Reihe von Untersuchungen in diesem Gebiet; so kann man

annehmen, daß die in der Nähe von $3\text{ }\mu$ gefundenen Banden hauptsächlich auf die CH-Bindung zurückzuführen sind. Eine Reihe von Untersuchungen erstreckte sich auf Ammoniak. Die der NH-Bindung zuzuschreibenden Banden ähneln sehr denen der CH-Gruppierung. In einigen Molekülen gibt es noch andere Atompaare, denen bestimmte Banden im infraroten Absorptionsgebiet zuzuschreiben sind; so sind die Banden bei 3 bis $1,55\text{ }\mu$ in den Spektren der Alkohole auf die OH-Gruppe zurückzuführen, und die C-O-Bindung in Aldehyden, Elektronen und Estern ist wahrscheinlich Ursache der Absorptionsbanden im Spektrum dieser Verbindungen. —

c) Infrarotspektren in Gasen.

Sir Robert Robertson: „Infrarotspektrum von Gasen.“

Die Kenntnis der Schwingungsfrequenz gibt uns ein Hilfsmittel, bestimmte Frequenzen der Atomschwingungen in einem Molekül zuzuordnen, wenn verschiedene Freiheitsgrade zur Verfügung stehen. In Molekülen ähnlicher Konstitution, in denen ein Atom an Masse zunimmt, wurde gefunden, daß die fundamentale Infrarotschwingungsbande der Serie in der Frequenz abnimmt mit zunehmender Masse dieses Atoms. Aus der Frequenz der Rotation kann wenigstens für die einfacheren Moleküle das Trägheitsmoment berechnet werden, daraus die Größe des Moleküls oder die Entfernung der Atome voneinander. Wichtige Ergebnisse über die Dissoziationsenergie der Moleküle aus der Frequenz der Infrarotschwingungsbanden kann man erhalten, wenn man die Feinstruktur der Banden im sichtbaren und ultravioletten Spektrum untersucht. Vortr. verweist auf die Untersuchungen über die Isotopen und auf die Möglichkeit der Aufstellung von Strukturmodellen auf Grund der Infrarotuntersuchungen. Die Kenntnis des Infrarotspektrums des Wasserdampfs und der Kohlensäure sind wichtig bei der Erörterung der Natur und Größe der Energie, die von der Sonne zu uns gelangt. In jüngster Zeit hat G. C. Simpson durch Ausnutzung der Absorptionskoeffizienten von Wasser und Kohlensäure im Infrarot abgeleitet, daß eine Steigerung der Sonnenstrahlung zu einer Steigerung der Nebel- und Niederschlagsbildung führen würde. —

E. F. Barker und Charles F. Meyer, Michigan: „Über die Infrarotspektren von Gasen unter hoher Dispersion.“

Vortr. haben Gase unter hoher Dispersion untersucht, und zwar Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Kohlensäure, Methan, Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, ferner Methylfluorid, Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, die Kohlenwasserstoffe C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6 . —

E. K. Rideal: „Chemische Struktur und Infrarotanalyse.“

Während bei Übergang von einer Gruppe des periodischen Systems zur anderen die Symmetrie der Elektronenstruktur, der Atomionen und zweiatomigen Ionen mit steigender Valenz aus Beobachtungen des Spektralsystems abgeleitet wurde, ist der Chemiker auf die Eigenschaften der nichtionisierten Moleküle angewiesen. Franck hat die Bedeutung der Bestimmung des Konvergenzpunkts des Schwingungsspektrums für die Erklärung des Mechanismus der photochemischen Dissoziation und die Berechnung der Dissoziationsenergie durch die Oszillation hervorgehoben. Henri hat die wichtige Beobachtung gemacht, daß in einer Anzahl von Banden mit steigenden Werten von m die quantierte Rotation, die sich durch die Feinstruktur darstellt, plötzlich verschwindet und durch ein kontinuierliches Spektrum ersetzt wird. Die Untersuchungen des Spektrums des Acetylens haben dazu geführt, geringe Mengen einer tautomeren Modifikation $-C=CH_2$ anzunehmen. Interessante Möglichkeiten eröffnen die Bestimmung der Stabilität von Systemen und ein Vergleich mit der aus den potentiellen Funktionen der binären Systeme bestimmten Stabilität. In Amerika hat man sich den Untersuchungen zugewandt, die eine Identifizierung gewisser Bindungen in organischen Verbindungen durch ihr charakteristisches Infrarotspektrum gestatten. Vortr. weist auf eine interessante Erscheinung hin, die Verbreiterung der Spektrallinie durch Erhöhung des Gasdrucks. Bei den Messungen von Paton über die Rotationsspektren von HCl in einem größeren Temperaturgebiet waren die wirklichen Molekulargebiete oder die geringsten Atomentfernungen 16mal so groß wie die wirklichen Kerndistanzen. Eine Steigerung des Drucks wie auch Zusatz verschiedener Gase übt auf das Rotationsspektrum eines Gases einen spezifischen Einfluß aus, so daß man hier eine Erscheinung hat, die vielleicht ähnlich der

Wirkung verschiedener Gase bei der Unterdrückung der Fluoreszenz in erregten Atomen und Molekülen ist. —

F. J. G. Rawlins, Cambridge: „Über die Form des Kohlendioxydmoleküls.“

Für das Kohlendioxyd sind drei Modelle möglich, ein gleichseitiges Dreieck, eine symmetrische lineare Struktur und eine unsymmetrische lineare Struktur. Auf Grund der Untersuchungen der Infrarotspektrone und Molekularwärmene zieht Vortr. den Schluß, daß die symmetrische lineare Form wahrscheinlich ist. —

A. M. Taylor, Rochester (N.Y.): „Bemerkung zu dem wahrscheinlichen Infrarotspektrum von Schwefeldampf.“

Vor einigen Jahren hat Vortr. Messungen über das Infrarotspektrum des Schwefels in der festen und flüssigen Phase durchgeführt und kam zu dem Schluß, daß für die Absorption wahrscheinlich innere Schwingungen des Moleküls S_{16} verantwortlich zu machen sind. Er hat jetzt versucht, Messungen über die Absorption des Schwefeldampfes durchzuführen. Die Kurve folgt im ersten Teil der Absorptionskurve für kristallisierten Schwefel. In der Dampfphase kann man nicht beobachten, daß das Molekül durch die umgebenden Atome beeinflußt wird. —

S. P. Snow, Cambridge: „Vibrations-Rotationsspektren zweiatomiger Moleküle.“

Bisher sind Vibrationsbanden bekannt bei Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd. Die weiteren zweiatomigen Moleküle, deren Absorptionspektrum man untersuchen kann, sind die symmetrischen Moleküle H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Br_2 , J_2 und die Halogenverbindungen vom Typus ClJ . Zweifellos haben die Verbindungen der Halogene untereinander Vibrationsbanden, aber sie dürfen oberhalb $20\text{ }\mu$ liegen, so daß ihre Auflösung in Rotationsfeinstruktur sehr schwierig ist. Für die symmetrischen Moleküle ist mit Sicherheit anzunehmen, daß keine Vibrationsbanden vorhanden sind. Es stimmt dies mit theoretischen Überlegungen über den Übergang von symmetrischen zu unsymmetrischen Zuständen überein. —

R. Mecke und R. M. Badger, Bonn: „Absorptionspektrum von Ammoniakgas im Infrarot.“

Die Absorption von Ammoniakgas im nahen Infrarotgebiet wurde photographisch bei hoher Dispersion untersucht. Es treten drei getrennte Banden vom Rotationstypus auf, bei etwa 8810 , 7920 und 6450 \AA . Die Bande vor 7920 \AA ist die intensivste. Sie ähnelt sehr der Ammoniakbande bei $3\text{ }\mu$. Auf Grund der neuen Berechnungen kann man alle bekannten Ammoniakbanden erklären als eine Verbindung der drei Fundamentalwellen und ihrer harmonischen Schwingungen. —

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Verein Deutscher Kalkwerke E. V.

Öffentliche Kalkvorträge am Mittwoch, dem 5. Februar 1930, nachm. 3 Uhr, in Berlin, Köthener Str. 38 (Meistersaal). 1. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Lehmann, Göttingen: „Knochenweiche, eine Kalkmangelkrankheit.“ 2. Güterdirektor K. Schneider-Kleeberg, Niederwalluf: „Entwässerung und Kalkung in ihrer Bedeutung für Futterbau und Viehhaltung“ (mit Bildern).

Fédération internationale pharmaceutique.

Die Fédération internationale pharmaceutique hat ihre nächste Tagung für den 16. bis 18. Juli 1930 nach Stockholm einzuberufen.

PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags,
für „Chem. Fabrik“ Montags)

Reg.-Rat Dr. H. Hecht, Berlin, langjähriger Schriftleiter der Keramischen Rundschau und der Kunst-Keramik, feierte am 27. Januar seinen 70. Geburtstag. — Prof. Dr. E. Wedekind, Hann.-Münden, Vorstand des Chemischen Instituts der Forstlichen Hochschule, feierte am 31. Januar seinen 60. Geburtstag.

Ernannt wurde: Dr. R. Matouch, Leipzig, zum Direktor der Dr. N. Gerbers Co. G. m. b. H.