

Unter Berücksichtigung der Konzentration der Lösungen ergeben sich die folgenden Verhältnisse: Auf zwei Mole Kaliumferrocyanid kommen beim ersten Knick ein Mol, beim zweiten zwei Mole und beim dritten drei Mole Zinkchlorid, so daß an den betreffenden Stellen Verbindungen der folgenden Zusammensetzung vorliegen dürften: 1.  $K_2Zn[Fe(CN)_6]_2$ ; 2.  $K_4Zn_2[Fe(CN)_6]_2$ , und 3.  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ .

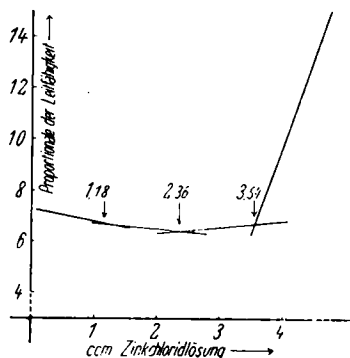


Abb. 3.

Der zuletzt genannte Bodenkörper hat die Zusammensetzung, welche die diesbezügliche Literatur allgemein der Zinktitration mittels Kalium-

ferrocyanidlösung zugrunde legt. Die Verhältnisse des unter 1. formulierten Bodenkörpers sind unseres Wissens bisher noch nicht erwähnt.

Die umgekehrte Titration, die von vorgelegter Zinksalzlösung mit Kaliumferrocyanidlösung, ergab bisher leider noch keine gut verwertbaren Resultate. Die Form der so erhaltenen Kurven war zunächst noch zu ungünstig. Außerdem machte sich in einer schwach

essigsäuren, ammonacetathaltigen Zinksalzlösung, zu der in der Siedehitze Kaliumferrocyanidlösung hinzuge tropft wurde, eine Zersetzung des Ferrocyanids bemerkbar. Wir werden aber weitere Versuche in der Richtung anstellen.

### 5. Schlußbemerkungen.

Aus dem Mitgeteilten ergibt sich, daß die visuelle Leitfähigkeitstiteration siedender Lösungen den Anwendungsbereich konduktometrischer Verfahren in der analytischen Chemie nicht unwesentlich erweitert. Es wird möglich sein, eine ganze Reihe gravimetrischer Methoden, für welche bisher wegen des Fehlens eines geeigneten Indikators oder einer passenden Elektrode die Überführung in ein maßanalytisches Verfahren der üblichen Art oder in ein potentiometrisches nicht möglich war, in maßanalytische Methoden umzugestalten. Die Leitfähigkeitstiteration ist dann in einem Stadium beendet und kann ausgewertet werden, wenn die Operationen und Handhabungen der gravimetrischen Bestimmungen eigentlich erst beginnen, nämlich nach Zugabe eines Überschusses der fällenden Reagenslösung.

Wir haben inzwischen noch eine ganze Reihe weiterer konduktometrischer Titrations in siedenden Lösungen mit gleich guten und zuverlässigen Ergebnissen durchgeführt. Über sie wird demnächst berichtet werden. [A. 30.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Die 35. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie fand vom 29. bis 31. Mai in Heidelberg, der klassischen Wirkungsstätte Bunsens, statt. Der 1. Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. M. Bodenstein, Berlin, ehrte im Namen der Gesellschaft das Andenken an den Meister durch Niederlegung eines Kranzes am Bunsen-Denkmal und sprach dabei folgende Worte: „Großer Meister, den wenige von uns noch persönlich ihren Lehrer nennen durften, dessen Heim heute Lehre und Forschung unserer Arbeitsrichtung beherbergt, dessen Namen wir als Symbol auf die Fahne unserer Gesellschaft geschrieben haben! Wir huldigen Deinem Namen und wir tun dies mit dem Gelübde, allzeit Dir nachzueifern mit dem Streben nach reinsten Wahrhaftigkeit in unserer Forschung, die allein uns führen kann zum Wachsen des Naturgeschehens und uns dadurch auch in den Stand setzt, industrielle Werte zu schaffen zum Wohl der gesamten Menschheit und zur Stützung der schwer ringenden Wirtschaft unseres Vaterlandes. Zum Zeichen unserer Huldigung und unseres Gelöbnisses lege ich namens der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie diesen Kranz nieder zu Füßen des Denkmals, das Deine Züge uns und kommenden Geschlechtern bewahrt.“

Die Tagung der Bunsen-Gesellschaft wurde von Prof. Bodenstein feierlich eröffnet. Ausgehend davon, daß vor 18 Jahren in Heidelberg schon einmal die Bunsen-Gesellschaft getagt hat, wies er auf die Schönheit des badischen Landes und besonders der Stadt Heidelberg, in der er vor 41 Jahren selbst studiert und sich habilitiert hat, hin und gedachte des badischen Landes als Stätte alter Kultur und der Pflege des Geistes und der Wissenschaft, speziell der physikalischen Chemie, für die es an jeder der drei badischen Hochschulen ein Ordinariat gibt. Vortr. begrüßte dann die Vertreter von Staat, Stadt und befreundeten Vereinen.

Im Namen der badischen Staatsregierung und der Reichsanstalten überbrachte Ministerialrat Thoma die besten Wünsche und Grüße der Regierung und des badischen Volkes. Die Geschichte des badischen Volkes zeigt dieselben Wellenzüge wie die Stadt Heidelberg, Wellenberge und -täler folgten einander reichlich, die Folge der Berge war besonders das Werk der Vertreter der exakten Naturwissenschaften, und so

sprach er den Wunsch der Regierung und des badischen Volkes aus, daß die Bunsen-Gesellschaft helfen möge, aus dem jetzigen Wellental wieder zu einem Wellenberg anzusteigen.

Oberbürgermeister Dr. Neinhaus wies als Vertreter der Stadt Heidelberg auf die vielfachen Beziehungen der Bunsen-Gesellschaft zu Heidelberg hin, auf die Verdienste Bunsens, die Schaffung des Bunsen-Denkmals als einer gemeinsamen Tat von Freunden, Anhängern und Schülern von Bunsen und der Stadt Heidelberg und betonte den besonderen Geist der Stadt, den klassischen Boden, auf dem Helmholtz, Bunsen und Kirchhoff gewirkt haben, und die landschaftlichen Reize, die die Schaffensfreude erhöhen. Er sprach den Wunsch aus, daß in spätestens 15–18 Jahren die Bunsen-Gesellschaft wieder in Heidelberg tagen möge.

Im Namen der Heidelberger Universität und der anderen badischen Hochschulen und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften wünschte seine Magnifizenz, der Rektor der Universität Heidelberg, Prof. Gotschlich, der Tagung einen harmonischen Verlauf. Er führte aus, daß die angewandte physikalische Chemie im Kriege die Waffen geschmiedet habe, daß sie aber auch die Waffen zum Wiederaufbau liefere, und erinnerte dabei an die Namen Haber, Bosch und Bergius. Ferner betonte er die Bedeutung der physikalischen Chemie für die anderen Wissenschaften, speziell die Biologie, sein eigenes Arbeitsgebiet.

In humorvoller Weise überbringt Prof. Stock, Karlsruhe, nicht als Magnifizenz der Technischen Hochschule Karlsruhe, sondern in seiner „tautomer Form“ als Chemiker die Grüße der befreundeten Vereine, bei denen es sich meist nicht nur um Freunde sondern um Fachverwandte handelt, wie die Deutsche Chemische Gesellschaft und der Verein deutscher Chemiker, die die gesamte deutsche Chemie vertreten. Das Verhältnis der Gesamtchemie zur physikalischen Chemie und damit zur Deutschen Bunsen-Gesellschaft hat sich im Laufe der Jahrzehnte erheblich geändert. Im Anfang beschäftigte sich die Bunsen-Gesellschaft viel mit Propaganda für die physikalische Chemie, große und kleine Ostwalds sorgten dafür. Heute sind die Gesamtchemie und die physikalische Chemie ein Herz und eine Seele, aber eine vollkommene Verschmelzung zwischen ihnen ist doch nicht eingetreten. Neben den Physikochemikern haben auch die „Präparatoren“ noch ihren Wert behalten, sie betreiben nicht nur ein Handwerk, sondern auch eine Kunst, man denke zum Beispiel an den gläsernen Rossignol, das Bodensteinsche Ventil. Es ist nicht nur ein Kunststück, es zu machen, sondern auch, damit zu

arbeiten. Darüber hinaus haben die „Präparatoren“ die dankbare Aufgabe, den Nachwuchs mit dem Stoff bekanntzumachen. Die physikalische Chemie züchtet sozusagen neues Saatgut, das den weiten Äckern der reinen und der industriellen Chemie zugute kommt, und die Deutsche Bunsen-Gesellschaft ist der Katalysator, der durch Beleuchtung noch dunkler Gebiete die Chemiker aktiviert.

Prof. Lowry, London, begrüßte die Versammlung sowohl als Mitglied der Faraday-Society als auch als Mitglied der Bunsen-Gesellschaft und betonte die freundlichen Beziehungen beider Gesellschaften, deren Vertiefung ihm besonders am Herzen liegt. Er lädt zur Teilnahme an der nächsten Tagung der Faraday-Society, die im September in Cambridge stattfindet, ein, desgleichen zur Hundertjahrfeier der Entdeckung der elektromagnetischen Induktion von Faraday, die 1931 in London stattfinden wird.

Prof. V. Henri, Zürich, überbringt die herzlichsten Grüße der Société de chimie et physique und weist noch einmal auf den nachhaltigen Eindruck hin, den der auf seine Einladung hin auch von Deutschen zahlreich besuchte internationale Kongreß über Aktivierung von Molekeln hinterlassen hat.

Prof. Wolf Joh. Müller, Wien, lud namens der physikalischen Chemiker in Wien die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für das nächste Jahr nach Wien ein; die Tagung soll am Pfingstmontag beginnen, anschließend daran wird der Verein Deutscher Chemiker seine Hauptversammlung in Wien abhalten. Der Vorstand nahm die Einladung mit Dank an.

In der geschäftlichen Sitzung wurden für die nächste Amtsperiode Dir. Dr. H. Specketer, Griesheim, als erster Vorsitzender und Prof. Dr. M. Bodenstein als zweiter Vorsitzender gewählt. Aus dem ständigen Ausschuß schieden aus die Herren Skaupy und Specketer, neugewählt wurden Geh. Rat A. von Weinberg und Gen.-Dir. Dr. Theo Goldschmidt, wiedergewählt Prof. Dr. Fajans und Goerens.

In seinem aus Anlaß der Verleihung der goldenen Bunsenmedaille<sup>1)</sup> gehaltenen Vortrag gibt Prof. Dr. A. Mittasch einen Einblick in seine seit mehr als 20 Jahren ausgeführten *Arbeiten auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse* und im speziellen über *Mischkatalysatoren*, die im Mittelpunkt seiner so überaus erfolgreichen, unter der Initiative von Bosch für die I. G. Farbenindustrie durchgeführten Arbeiten stehen. Schon in seiner im Jahre 1900 bei Bodenstein im Ostwaldschen Institute ausgeführten Erstlingsarbeit hat er dieses Gebiet kennen und lieben gelernt. Die Arbeiten über Mehrstoffkatalysatoren, d. h. über Katalysatoren, die aus zwei oder mehr Stoffen bestehen, die statt eines einzelnen Stoffes benutzt werden, sind erst im Anschluß an die synthetische Darstellung des Ammoniaks in systematische Bahnen gelenkt worden, obgleich schon früher, wie z. B. von Döbereiner, auf ihre wichtige Rolle für die katalytischen Prozesse hingewiesen worden ist. Die klassische Synthese des Ammoniaks durch Haber war auf die Wirksamkeit des Osmium-Uran-Katalysators gegründet worden. Die tatsächliche Entwicklung der Ammoniak-katalyse mußte jedoch neue Wege gehen, da sich Bosch — als 1909 die Frage nach der praktischen Durchführbarkeit des Prozesses auftrat — sofort bewußt war, daß eine Katalyse durch Osmium oder Uran für den fabrikatorischen Betrieb zu kostspielig wäre. Bei der Suche nach brauchbaren billigeren Katalysatoren wies er denn auch sofort auf das metallische Eisen hin, das ihm bei seinem Reichtum an Spektrallinien als Katalysator aussichtsreicher erschien als andere Elemente mit „lumpigen paar Spektrallinien“. Bei der systematischen Untersuchung der Katalysatorsubstanzen, mit der nun Mittasch betraut wurde, kam ihm die Erfahrung zugute, die in den Jahren 1906/07 über die Stickstoffbindung an Metallen gemacht worden war, und wonach die Stickstoffbindung rascher in Gegenwart von Fremdstoffen erfolgt. Während metallisches Lithium, einige Stunden bei 1000° erhitzt, ein Produkt mit wenigen Prozent Stickstoff liefert, erfolgt bei Zusatz von z. B. Natriumcarbonat, Fluornatrium oder Calciumcarbonat zum Fe eine erhebliche Steigerung des Umsatzes. Es wurde nun versuchsweise die Annahme gemacht, daß die Verhältnisse für die Nitridbildung möglicherweise eine Übertragung auf die Ammoniak-katalyse gestatten würden, was um so mehr berechtigt erschien, da auch bei der Ammoniakbildung eine intermediäre Nitridbildung

vorliegt. Ausgehend von dieser Arbeitshypothese wurden dem Eisen nun die verschiedensten Zusätze beigegeben, und zwar ungefähr die gleichen, die sich bei der Nitridbildung bewährt hatten. So zeigten verschiedene Eisenpräparate auch hier eine verschiedene Wirksamkeit infolge natürlicher Verunreinigungen, was man seinerzeit noch nicht auf die Wirksamkeit von Kontaktgiften zurückführen konnte. Im Anfang der Arbeiten legte man der Struktur des Katalysators eine entscheidende Bedeutung bei, was in der Folgezeit zu einem zeitweiligen Rückschlag in der Behandlung des Problems führte. So hatte man mit einem gekörnten schwedischen Magnetit eine gute Ausbeute von 3% erhalten, so daß der Glaube aufkam, daß die bei der Reduktion entstehende Form den Erfolg herbeiführe. Sehr rasch jedoch kam man wieder zu der Auffassung zurück, daß stoffliche Einflüsse die Hauptrolle spielen, und man versuchte, einen ebenso zusammengesetzten Magnetit künstlich zu erzeugen. So gab Verbrennung pulverförmigen Eisens anfänglich in Perchlorat, dann in Sauerstoff einen guten Magnetitkatalysator. Vor allem benutzte man schwer schmelzbare und schwer reduzierbare Oxyde, die bereits, in kleinen Mengen als Zusatz verwendet, günstig wirken, wogegen leicht schmelzbare von schädlicher Einwirkung sind. Metalloide wie Schwefel erwiesen sich schon in Spuren als im höchsten Maße reaktionsschädigend. So wurden ungefähr drei Jahre bis Ende 1912 auf das systematische Studium der Mehrstoffkatalysatoren für die Ammoniaksynthese verwendet. Auch ternäre und quaternäre Katalysatoren wurden hergestellt. Kurzum, es wurde jedes Element A mit jedem Element B in verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht.

Für die verschiedenen katalytisch verlaufenden Prozesse sind nun die verschiedensten Katalysatoren wirksam; so erwies sich für die Hydrierung ein Gemisch von Nickel und Tonerde, für die Oxydation von Ammoniak ein solches von Eisenoxyd mit Wismutoxyd als vorteilhaft. Für den letzteren Fall hat es sich darum gehandelt, auf Wunsch von Bosch das kostbare Platin durch einen billigeren Katalysator zu ersetzen. Aus Bequemlichkeit wurden die noch von den Ammoniakversuchen her vorhandenen Katalysatoren verwendet und im 121. Versuch jener vorteilhafte Katalysator gefunden, der eine Ausbeute von 90% (NO) lieferte.

Bei aller empirisch-experimentellen Kenntnis der Mehrstoffkatalysatoren ist es doch noch nicht möglich, eine strenge Definition für den Mischkatalysator zu geben. Wohl wird der Techniker nicht zögern, den Mischstoffkatalysator als durch Zusammenmischen verschiedener Stoffe erzeugt anzusprechen, was auch wohl für die Fälle Eisen — Tonerde und ähnliche zutreffend ist. Wie aber steht es z. B. mit dem Eisensulfid- oder Eisenoxyd-katalysator? Man wird nicht umhin können, schließlich jeden aus zwei oder mehreren Atomarten bestehenden Katalysator als Mehrstoffkatalysator zu bezeichnen. Wie ist nun die Verstärkerwirkung zu definieren? Sie äußert sich sehr oft darin, daß eine Reaktionslenkung oder -ablenkung stattfindet, womit wir dem Kernpunkt des Problems, der Beantwortung der Frage nach der Ursache der Wirksamkeit, näher kommen. In dem Verhalten von Stoffgemischen sehen wir so viele Abweichungen vom Verhalten der Einzelstoffe, daß es geradezu verwunderlich wäre, wenn sie bei der Katalyse nicht zu beobachten wären. So kann auch die Erscheinung der Hemmung durch Giftwirkung kaum Verwunderung erregen, ein Fall, den schon Davy an mit abgelagertem Kohlenstoff oder Schwefel oberflächlich verunreinigtem Platin beobachtet hat. Die zahlreich bekanntgewordenen Fälle, in denen durch Mehrstoffkatalysatoren erhöhte Wirkungen erzielt werden, lassen sich nicht in ein einziges Schema bringen. Man sollte es vermeiden, von der Ursache schlechthin zu reden. Es gibt nicht eine Ursache, sondern viele. Betrachtet man zunächst den bei der Ammoniak-katalyse mit Erfolg benutzten Katalysator aus Eisen und Tonerde, so ist für dessen Wirksamkeit bereits in den ersten Patenten vom Jahre 1910 eine wahrscheinliche Ursache angegeben. Die Beimengungen lösen sich in dem erhitzten Oxyd; und bei der nachherigen Reduktion des Stoffgemisches entsteht ein Skelett, durch das ein Zurückgehen der Oberflächengröße und damit eine Änderung der Eigenschaften des Katalysators in wirksamer Weise verhindert wird. Röntgenographische Untersuchungen von Wyckoff, Crittenden und Brill haben

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 705 [1929].

diese Ansicht gestützt: Durch die Ausbildung des Skeletts wird die Erhaltung der aktiven Stellen ( $\alpha$ -Eisen) begünstigt. Die Tonerde erleichtert die Desorption des Ammoniaks vom Katalysator fort. Bei der Wirksamkeit des aus Osmium-Alkali bestehenden Katalysators für die Ammoniaksynthese handelt es sich um die Tatsache, daß das von H a b e r benutzte Osmium durch Alkalizusatz in seiner Wirkung verstärkt wird. Osmium zeigt nicht die Sinterungserscheinungen des Eisens, und seine Oberflächenentwicklung kann kaum durch Alkali vergrößert werden. Auch für strukturelle Änderungen liegt kein Hinweis vor, und es ist gegeben, an eine chemische Beeinflussung zu denken. Aber das ist unsicher. Der Fall des Nickel-Molybdänkatalysators für die Ammoniaksynthese ähnelt dem Osmiumkatalysator. Eine Erklärung der Wirksamkeit auf mechanisch-struktureller Basis ist unwahrscheinlich, vgl. die Ausführung von K u s s und K e u n e c k e.

Im Falle des Eisenoxyd-Wismutoxyd-Katalysators bei der Ammoniakoxydation erhöht Wismutoxyd die Ausbeute dadurch, daß es gewisse Teilreaktionen unterdrückt, also eine Änderung in der Reaktionsauslese hervorruft. Nach Schönbein hat man den katalytischen Vorgang als ein Drama aufzufassen und nun im Experiment der Frage nachzugehen, welche Teilvorgänge hervorgehoben und welche unterdrückt werden. Auf Grund einer Untersuchung von v. N a g e l läßt sich sagen, daß in diesem Mischkatalysator in bezug auf die Einzelfunktionen eine Summierung vorliegt, die im Gesamteffekt einen erhöhten technischen Wert bedingt. Bei der Summierung der Eigenschaften liegt eine praktische Überlegenheit gegenüber dem Eisenoxyd darin, daß die beste Ausbeute bereits bei einer Temperatur erhalten wird, bei der der Katalysator noch nicht sintert, gegenüber dem Wismutoxyd darin, daß eine Erhöhung der Aktivität und Beständigkeit erzielt wird. Der Fall des Nickel-Tonerde-Katalysators bei der Hydrierung erscheint analog dem des Eisen-Tonerde-Katalysators bei der Ammoniaksynthese. Die Zahl der aktiven Punkte ist besonders groß. Der Fall der Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenoxyd stellt einen großartigen Tummelplatz für Mischkatalysatoren dar. Während bei Sabatier nur ein einziges Produkt auftritt, haben wir heute eine schier unübersehbare Fülle von Reaktionsprodukten. Mit Zinkoxyd erhalten wir reines Methanol. Am besten wirkt ein durch Fällung hergestelltes ungeglühtes Oxyd. Chromsäurezusatz wirkt erhöhend. Bei einer höheren Chromsäurekonzentration werden höhere Alkohole gebildet. Bei der Benutzung von Zinkoxyd und Eisenoxyd als Katalysator entstehen Methan und flüssige Kohlenwasserstoffe. Wird jedoch vor dem Gebrauch Schwefel zugesetzt, so wird die Fe-Wirkung unterdrückt, und man erhält reichlich Methanol. Bei wechselnder Arbeitsweise werden die verschiedensten Änderungen hervorgerufen. Endgültig können wir den Dingen nur gerecht werden, wenn wir den spezifischen Faktoren Rechnung tragen. Bei der Frage nach dem Warum können wir nicht auf Aktivitätsbetrachtungen verzichten. Es sind Kräfte besonderer Art in der Oberfläche wirksam, und mit jeder Stoffart, die wir zusetzen, werden neue Möglichkeiten eröffnet. Die selektive spezifische Adsorption, die heute im Mittelpunkt des Interesses steht, ist als eine Betätigungsform der sich ändernden Verwandtschaft zu betrachten. Die Mischkontakte lassen molekulare Felder in der Oberfläche erwarten, die besonders geeignet sein mögen, elektrische Momente der Moleküle im Adsorbat zu induzieren.

Mittasch weist darauf hin, daß die der Technik vorgeworfene Geheimniskrämerei nicht den Tatsachen entspricht, daß man vielmehr auch in der Technik nicht viel mehr über das Wesen der Mischkatalysatoren weiß. Noch sind wir nicht in der Lage, Voraussagen über die Wirksamkeit von Katalysatoren zu machen. Zum Schluß weist Mittasch darauf hin, daß bei allen Katalysatorwirkungen der Zustand der Stoffe eine außerordentlich wichtige Rolle zu spielen beginnt, und daß eine sorgfältige Kultur dieses Zustandes anzustreben ist. Das gilt besonders für die Oberflächenzustände. Man bemüht sich, dadurch Höchstwirkungen zu erzielen, daß man die Gemische in die passendste Oberflächenform bringt. Es läßt sich noch nicht absehen, ob jemals die katalytische Empirie, die heute fast ausschließlich unsere Kenntnis der Mischstoffkatalysatoren ausmacht, vollständig einer theoretischen Beherrschung der Katalysatorwirksamkeiten Platz machen wird.

### Zusammenfassende Vorträge.

Als Hauptthema der Verhandlungen war „Spektroskopie und Molekelbau“ gestellt worden, das sowohl in den zusammenfassenden Vorträgen als auch in einer Reihe von Einzelsvorträgen behandelt wurde und die große Bedeutung zum Ausdruck brachte, welche der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Bindungsfestigkeit in der Molekel und ihrer Äußerung in den Bandenspektren zukommt.

J. F r a n c k, Göttingen: „Die Bestimmung thermochemischer Größen aus spektroskopischen Daten.“

Einleitend bemerkt Votr., daß der Wissenschaft Spezialistentum vorgeworfen werde. Der einzelne kann nur ein enges Gebiet übersehen. Mauern werden aufgerichtet, aber auch wieder eingerissen, so auch zwischen der Physik und der Chemie, die beide eine verschiedene Nomenklatur verwenden. Votr. erhofft von dieser Tagung eine gegenseitige Belehrung mit dem Dialekt.

Spektroskopisch am einfachsten ist das Absorptionsspektrum eines einatomigen Gases. Die Linien entsprechen den Übergängen von einem diskreten Energiezustand in einen anderen, was mit der Energieänderung  $W_1 - W_2 = h\nu$  verbunden ist. Die Linien lassen sich zu Serien zusammenfassen; sie rücken immer mehr zusammen und häufen sich an der Konvergenzstelle. Diese entspricht der Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Atom ins Unendliche abzulösen, und stellt also die Dissoziationsarbeit des Atoms in ein Ion und ein Elektron dar. Geht man nicht vom tiefsten Quantenzustand aus, so erhält man andere Serien und eine andere Konvergenzstelle, welche die Dissoziationsarbeit eines angeregten Atoms darstellt. Bei den Molekelspektren, den sogenannten Bandenspektren, treten Komplikationen dadurch auf, daß nicht nur das Elektronensystem gequantelt ist, sondern auch die Kernschwingungs- und die Rotationsenergie. Letztere ist am kleinsten, ihre Frequenzen am langsamsten. Die Elektronenenergie ist am höchsten, die Frequenzen am schnellsten. Die Rotationsenergie kann nur bei Dipolen durch Lichtabsorption vergrößert werden. Das Rotationspektrum liegt im Ultrarot. Auch die Schwingungsenergie kann nur um kleine Beträge geändert werden und wird durch Änderung der Rotationsenergie überlagert, so daß das Rotationsschwingungsspektrum im nahen Ultrarot liegt. Das Elektronenbandenspektrum liegt im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett. Aus der Struktur der Elektronenbanden läßt sich das System der Eigenschwingungen, die dem Molekül zukommen, ablesen. Die Feinstruktur ist durch Quantelung der Rotationsenergie bedingt und liefert die Kantenstruktur. Die Kantenserien entsprechen ganz den Serien von Linien; die Kanten rücken näher zusammen bis zur Bandenkonvergenzstelle, der ein kontinuierliches Spektrum folgt. Die Bandenkonvergenzstelle ist ein Maß für das Maximum an Schwingungsenergie, das ein Molekül aufnehmen kann, das ist die Dissoziationsenergie. Bei größerer Schwingungsenergie fliegen die Atome auseinander. Man unterscheidet zwei verschiedene Arten der Dissoziation: 1. Dissoziation in Ionen, z. B. NaCl, 2. Dissoziation in angeregte Moleküle, z. B. CN. Letztere tritt auf, wenn zur Bildung des Moleküls aus Atomen ein Atom angeregt werden muß, d. h. wenn die Schwingungsenergie gesteigert werden muß, zerfällt das Molekül in angeregte Atome. So sind also aus dem Spektrum die Bindungsverhältnisse abzulesen. Die Struktur der Rotationsbanden ist bedingt durch die Größe des Trägheitsmoments. Aus der Struktur der Einzelbande ergibt sich der Kernabstand. Wenn man also für verschiedene Anregungsstufen des Moleküls die Potentialkurven, in denen die potentielle Energie der Atommassen als Funktion ihres Abstandes voneinander aufgetragen wird, aufnimmt, so ergeben sich für verschiedene Schwingungszustände Maxima der potentiellen Energie. Diese liefern die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes. Eine Änderung der Bindung ist mit einer Änderung des Kernabstandes verbunden. Wird die Energie kleiner, so wird der Kernabstand größer. Berücksichtigt man das, so kann man einsehen, daß man nicht in jedem Fall eine Lichtabsorption erreichen kann. Bei einem Molekül, das aus schweren Kernen und leichten Elektronen besteht, kann man durch Dissoziation zwar die Elektronen in einen anderen Zustand überführen, weil sie sich schnell bewegen, aber nicht die schweren Kerne. In diesem Fall wird die Bandenkonvergenzstelle nicht erreicht, sondern man be-

kommt gleich ein kontinuierliches Spektrum. Bei höheren Laufzahlen kann wieder Auflösung in Banden eintreten. Diese Erscheinung bezeichnet Victor Henri als Prädissoziationspektrum, das von ihm zum Beispiel am CS-Spektrum untersucht wurde. Wenn man in das System eine bestimmte Energie hineinsteckt, so muß nach der Quantenmechanik immer ein Übergang möglich sein, und zwar entweder ein Übergang in den dissoziierten Zustand oder, wenn die Rotationsquantelung nicht stattfindet, ein Übergang in einen nicht dissoziierten Zustand. Die Erscheinung der Prädissoziation ist also an die Fälle gebunden, wo sich sowohl ein dissoziierter als auch ein nicht-dissoziierter Zustand gleicher Energie finden. Vortr. zeigt in Tabellen Dissoziationsarbeiten, auch von „pathologischen Molekülen“, wie  $\text{He}_2$ , die spektroskopisch bestimmt wurden. Die Verbindung  $\text{HgAr}$  ist nur durch van der Waals'sche Kräfte verbunden, ebenso das neben dem homöopolaren Kaliummolekül  $\text{K}_2$  bestehende locker gebundene  $\text{K}_2$ , das nur dann entsteht, wenn die feste Bindung ausgeschlossen ist. Außer den Dissoziationsarbeiten kann man auch Aktivierungswärmen aus dem Bandenspektrum erhalten. So ist z. B. bei der Chlorknallgasreaktion die Aktivierung von trockenem Gas nicht durch kinetische Energie möglich, sondern nur durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Auch die Wirkung der Adsorptionskatalyse kann teilweise durch Übergangswahrscheinlichkeiten erklärt werden.

R. Mecke, Bonn: „Experimentelle Ergebnisse und Ziele der Bandenforschung.“

Es wird ein eingehender Überblick über das Wesen und den Entwicklungsgang der Bandenspektroskopie seit Bohr und Heurlinger gegeben. Man unterscheidet im Molekül drei Gruppen von Bewegungen, 1. die Elektronenbewegung, 2. die relativen Bewegungen der Kerne gegeneinander, das sind Schwingungen um die Gleichgewichtslage, und 3. die Bewegungen des Moleküls als Ganzes im Raum, das sind Rotationen um den Schwerpunkt. Diese Dreiteilung prägt sich deutlich in dem Bandenspektrum aus, und man unterscheidet ein Elektronenbandenspektrum, ein Kernschwingungsspektrum und ein Rotationsspektrum. Die Analyse der Spektren zweiatomiger Moleküle liefert zunächst die Kernfrequenz, die ein Maß für die Bindungsfestigkeit ist, und den Kernabstand als Maß für die Größe des Moleküls. Man gewinnt so aus den Spektraldaten einen Einblick in die Energieverhältnisse des Moleküls, deren zahlenmäßige Werte den thermochemisch bestimmten an Exaktheit überlegen sind. Weiterhin gestattet die spektrale Beobachtung, die mehrfach bei chemischen Reaktionen in geringer Konzentration intermediär auftretenden Zwischenprodukte zu erkennen, z. B. NH-Banden bei der Ammoniaksynthese, CH-Banden bei Verbrennungen organischer Verbindungen, OH-Banden bei der Oxydation des Wasserstoffs. Die Bandenspektroskopie liefert also wertvolle Stützen für die Aufstellung des jeweiligen Reaktionsmechanismus. Die Bandenspektren sind fernerhin ein Maß für die Masse der Molekeln und gestatten die Auffindung von Isotopen, und zwar ist diese Methode empfindlicher als die von Aston, denn sie gestattete, auch im Fall von Sauerstoff und Kohlenstoff Isotope zu finden<sup>2)</sup>, wo die Aston'sche Methode versagte. Die Empfindlichkeit der Atomgewichtsbestimmungen aus der Bandenanalyse dürfte sich bis zu 1:10 000 steigern lassen. Vortr. weist darauf hin, daß durch die kürzlich aufgefundenen Isotopen des Sauerstoffs mit den Massen 17 und 18 und dem ungefähren Mischungsverhältnis 1:10 000 bzw. 1:1000 das Atomgewicht des Sauerstoffs nicht mehr, wie es der Chemiker annimmt, 16,000 sein sollte, sondern es berechnet sich jetzt zu 16,002 und stellt somit die Eignung des Sauerstoffs als Normalsubstanz für Atomgewichte in Frage<sup>3)</sup>. Bei Isotopen tritt kein Intensitätswechsel auf wohl aber bei mehratomigen Molekülen, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_2$  1:3, woraus

auf einen Spin bei H von  $\frac{1}{2}$ , bei C von 0 zu schließen ist wie auch bei  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2$ . Isotope unterscheiden sich daher durch den Kernspin. Während der Fall zweiatomiger Moleküle keine prinzipiellen Schwierigkeiten bietet, stellen sich der Analyse der Spektren mehratomiger Moleküle infolge der größeren Zahl der Energiezustände und der damit verbundenen höheren Mannigfaltigkeit der Verknüpfungsmöglichkeiten vorläufig noch große Schwierigkeiten entgegen. Als Ziele der Untersuchungen sind anzusehen: Die Bestimmung der Hauptträgheitsmomente und die Analyse der Eigenschwingungen, aus denen auf die Gestalt der Molekeln geschlossen werden kann. Eine ganz außerordentlich wichtige und in ihrer Tragweite noch gar nicht abzusehende Unterstützung erwächst der Erforschung der Eigenschwingungen durch den Ramaneffekt. Ramanspektren und Ultrarotspektren ergänzen sich gegenseitig, da in beiden nicht sämtliche Eigenschwingungen vorhanden sind. Die Schwingungen sind einzuteilen in Valenz- und Deformationsschwingungen. Für die Größe der Valenzschwingungen sind die Massen hauptsächlich maßgebend. Aber auch die Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindungen unterscheiden sich sowohl bei zwei- als auch bei mehratomigen Molekülen. So ist es möglich, aus der Analyse der Spektren die Strukturformel eines komplizierten Moleküls eindeutig festzulegen. Vortr. streift weiter kurz den Zusammenhang zwischen Bandenkonvergenz und den kritischen Energiewerten der Moleküle und den zur Änderung der Wertigkeit und Bindungsfestigkeit erforderlichen Energien und weist auf die Möglichkeit hin, aus diesen Daten Schlüsse auf chemische Reaktionen zu ziehen. Zum Schluß wird der bekannte, durch das Einsteinsche Äquivalentgesetz geregelte Zusammenhang zwischen Energieeinstrahlung und chemischem Umsatz an Beispielen diskutiert. Es wird die Notwendigkeit der Feststellung der spektroskopischen Reaktionsschwelle betont.

F. Hund, Leipzig: „Methoden der Deutung und Vorhersage von Molekelspektren.“

Die Grundlage der Theorie der Molekelspektren ist die Quantenmechanik von Bohr bis zu ihrer neuesten Ausgestaltung. Für qualitative Betrachtungen genügt es häufig, sie in der einfachen Form des Korrespondenzprinzips zu benutzen, d. h. die Terme eines quantenmechanischen Systems so anzuordnen, daß die daraus sich ergebenden Frequenzen den klassischen Frequenzen korrespondieren. In vielen Fällen braucht man jedoch auch zu qualitativen Betrachtungen die strenge Quantenmechanik, d. h. die Kennzeichnung der Terme durch Eigenfunktionen. Zur Ermittlung der Molekeleigenschaften müssen möglichst weitgehend allgemeine Sätze ausgenutzt werden, so die Folgerung aus den Symmetrieeigenschaften der Systeme und die Drehimpulssätze. Günstig ist, daß man oft eine Abstufung der Größenordnungen der verschiedenen Kräfte hat, die eine mehrfache Anwendung dieser Sätze erlaubt (streng auf das Gesamtsystem und genähert auf Teile davon). Die Methode wird an Atomspektren erläutert. Die Abstufung der Kräfte ist folgende: Bei leichten Atomen ist der Einfluß des Elektronenspins klein und kann zunächst vernachlässigt werden. Die Wechselwirkung der Elektronen miteinander kann angenähert dadurch beschrieben werden, daß man jedesmal ein Elektron in einem durch Ausschmieren der übrigen entstehenden kugelsymmetrischen Kraftfeld betrachtet. Die Gleichheit der Elektronen bedingt verschiedene nicht kombinierende Termsysteme; der Spin macht daraus Systeme verschiedener Multiplizität. Für die Aufstellung von Termschematen ergibt sich so folgendes Rezept: In erster Näherung haben wir jedes Elektron im Zentralfeld. Die Terme werden durch die Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  und die Nebenquantenzahl  $l = 0, 1, 2, \dots$  oder  $= s, p, d, \dots$  bestimmt, die sich zu Symbolen wie  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d^{10}, 4s$  oder  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$  gegeben. Bei zweiatomigen Molekeln ist die Abstufung der Kräfte im allgemeinen folgende: Der Einfluß der Rotation ist klein gegen den

<sup>2)</sup> Vgl. Giauque und Johnston, Nature 123, 318, 831 [1929]; Journ. amer. chem. Soc. 51, 1436 [1929]. Babcock, Nature 123, 761 [1929]. Birge, Nature 124, 13 [1929]. King und Birge, ebenda 124, 127, 182 [1929].

<sup>3)</sup> Die Deutsche Atomgewichts-Kommission hat zu dieser Frage bereits in dem Sinne Stellung genommen, daß sie vorläufig für die praktische Chemie keinen Einfluß dieser Entdeckung annimmt; sie ist sich aber der prinzipiellen Schwierigkeiten, die durch das Auffinden der Sauerstoff-Isotopen entstanden sind, bewußt. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 21 [1930].

der Schwingung, dieser ist klein gegen den der Elektronenbewegung. Der Spineinfluß kann kleiner oder größer sein als der der Rotation. Eine Grobstruktur des Termschemas liefert die Betrachtung des Zweizentrensystems mit vielen Elektronen. Wie beim Atom wird zunächst der Einfluß des Spins und die feinere Wechselwirkung als klein angesehen. Das Leuchtelektron bewegt sich im wieder durch Verschmieren entstanden gedachten rotationssymmetrischen Ersatzfeld. In zweiter Näherung wird die Wechselwirkung der Elektronen durch Vektorzusammensetzung berücksichtigt. Schließlich ist zu untersuchen, ob eine Gleichgewichtslage der Kerne existiert, ob also der Zweizentrensystemterm einem Molekelterm entspricht.

W. Weizel, Rostock: „Struktur und Spektren der Moleküle  $\text{He}_2$  und  $\text{H}_2$ .“

Die Spektren von  $\text{H}_2$  und  $\text{He}_2$  nehmen eine Sonderstellung unter den Molekelspektren ein, erstens wegen der Einfachheit des Baues der Molekeln, und zweitens sind die Spektren besser bekannt als alle übrigen. Von den anderen Bandenspektren kennt man nur einen kleinen Ausschnitt, von  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  etwa ein Dutzend, von  $\text{He}_2$  48 Bandensysteme. Als Modellvorstellung für die Moleküle  $\text{He}_2$  und  $\text{H}_2$  ist folgende geeignet: Die Atomkerne und alle Elektronen außer einem einzigen bilden einen Molekülumpf, dem ein Leuchtelektron gegenübersteht. Die Molekelzustände unterscheiden sich nur durch die Zustände des Leuchtelektrons. Diese werden durch drei Quantenzahlen bestimmt, 1. die Hauptquantenzahl  $n$ , 2. die Nebenquantenzahl  $l$  des Elektronenbahndrehimpulses und 3. die Quantenzahl  $\lambda$  von dessen Komponente nach der Achse. Dazu kommt noch der Spin, der sich mit dem Elektronenspin des Rumpfes zu einer Resultante 0 (Singulettsystem) oder 1 (Triplettssystem) zusammensetzt. Bei  $\text{He}_2$  sind die von der Theorie vorausgesagten Terme alle gefunden worden. Es läßt sich ein vollständiges Elektronentermschema angeben. Mit wachsender Anregung nähern sich alle Terme in ihren Eigenschaften und gehen bei der Ionisation in den Grundterm von  $\text{He}^+$  über.  $\text{He}^+$  ist ein stabiles Molekül. An  $\text{He}_2$  wird die Theorie des Molekülbaues bis in die kleinsten Details des Spektrums bestätigt. Das keineswegs unbeständige  $\text{He}_2$ -Molekül entsteht auf folgende Weise: Durch Anregung von normalem Helium entsteht ein metastabiles Heliumatom, das sehr aktiv ist und sich mit normalem Helium unter Bildung von  $\text{He}_2$  vereinigt. Die Dissoziationswärme des  $\text{He}_2$ -Moleküls in  $\text{He}^+$  und metastabiles  $\text{He}$  beträgt 30–50 kcal pro Mol.

Das Bandenspektrum von  $\text{H}_2$  ist weniger gut bekannt als das von  $\text{He}_2$ . Es besteht aus etwa 10 000 Linien, die sich aber nicht so gut wie bei  $\text{He}_2$ , das ebenso viele Linien besitzt, zu Bandenzweigen ordnen lassen. Im großen und ganzen ist es dem von  $\text{He}_2$  weitgehend analog. Ein Teil der theoretisch geforderten Terme ist aufgefunden worden. Ein Proton wird nicht wie ein  $\alpha$ -Teilchen durch die Lage allein beschrieben, sondern man muß wegen des Spins noch die Richtung angeben und unterscheidet daher, je nachdem, ob der Kernspin 0 oder 1 ist, Parao- oder Orthowasserstoff. Im Gleichgewicht, in dem dreimal so viel Orthowasserstoff wie Parawasserstoff vorhanden ist, ist auch das Spektrum des Orthowasserstoffs dreimal so intensiv wie das des Parawasserstoffs. Die Dissoziationswärme des Wasserstoffs läßt sich aus dem Spektrum mit großer Genauigkeit bestimmen.

R. S. Mulliken, Chicago: „Elektronenzustände in zweiatomigen Molekeln.“

Im Sinne der von Hund schon ausgeführten Termanordnung diskutiert Mulliken eingehend den Ternaufbau für eine Reihe von Molekeln, besonders für  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ .

Otto Stelling, Lund: „Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektra.“

In dem K-Röntgenabsorptionsspektrum hat man ein geeignetes Mittel, um konstitutionelle Einflüsse im Molekül nachzuweisen. Das K-Röntgenabsorptionsspektrum eines Elementes ist keine rein additive Eigenschaft. Für die Wellenlänge der Hauptkante eines reinen Elementes ist die Allotropie von Bedeutung, weißer Phosphor hat eine um 5,4 XE. weichere Absorptionskante als roter Phosphor. Geht das absorbierende Atom eine Verbindung ein, so wird die Kante nach kürzeren Wellen hin verschoben. Mit steigender Valenzzahl ist ein Gang nach härteren Wellenlängen vorhanden. Beim Übergang von zwei-

wertigem Schwefel in sechswertigen beträgt die Verschiebung etwa 20 XE. Bei konstanter Valenzstufe ist die Wellenlänge der Kante von der Art der am absorbierenden Atom gebundenen Atome oder Atomgruppen abhängig, so wird z. B. beim Übergang  $\text{PO}_4 \rightarrow \text{RCPO}_3 \rightarrow \text{RC}_2\text{PO}_2$  die Kante zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Die Natur des organischen Radikals scheint dabei keinen Einfluß zu haben. Für die Chloride und Sulfide zeigt sich, daß Gittertypus, Ionenabstand und Elektronenkonfiguration des Kations von entscheidender Bedeutung für die Lage der Kante sind. Wird z. B. der Ionenabstand durch eingeschobene Kristallwassermoleküle oder Ammoniakmoleküle vergrößert, so wird die Kante weicher, z. B. auch, wenn  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KCl}$  in Wasser gelöst werden. In konzentrierter wässriger Lösung dieser Chloride ist indessen die Wellenlänge der Chlorabsorptionskante nicht dieselbe, d. h. die Chlorionen von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  in konzentrierten wässrigen Lösungen sind nicht gleich. Komplexe Verbindungen, die nichtionogen gebundenes Chlor enthalten, geben Spektren vom Typus des gasförmigen Chlormoleküls, das eine langwellige Absorptionslinie und eine kurzwelligere Kante von etwa derselben Wellenlänge wie diejenige der Chloride enthält. Das Auftreten von zwei Kanten wird durch den nichtionogenen Bindungszustand veranlaßt. Auch für einige Schwermetallchloride und für eine Reihe schwererer Metalle in der höchsten Valenzstufe, z. B. für Mangan in Permanganaten, sind zwei Kanten gefunden worden. Für komplexe Chlorverbindungen mit zwei nichtionogen gebundenen Chloratomen, z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]x$  ist eine Einwirkung der cis-trans-Isomerie auf die langwellige Kante nachgewiesen. Die cis-Verbindung mit dem kürzeren Abstand zwischen den beiden Cl-Atomen gibt die kurzwelligere Kante. Auch für einige organische Chlorverbindungen ist ein Einfluß von der räumlichen Anordnung gefunden worden. Hier ändert sich jedoch die kurzwellige Kante, aber in derselben Weise wie bei den komplexen Verbindungen die langwellige. So ist z. B. bei Chlormalein- und Chlorfumarsäure die langwellige Kante dieselbe, doch gibt Chlormaleinsäure die kleinere kurzwellige Kante. Für die beiden  $\alpha$ -Chlorcrotonsäuren sind beide Kanten gleich, für die beiden  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren dagegen nicht. Die d-, die l- und die rac. Dichlorbernsteinsäure sind röntgenspektroskopisch identisch, die Mesoform hat dagegen eine kleinere kurzwellige Kante. Bei aromatischen Verbindungen wird mit größerem Abstand der Substituenten, also beim Übergang von o-  $\rightarrow$  m-  $\rightarrow$  p-Verbindung die kurzwellige Kante weicher. Die Spektren scheinen auch für die Untersuchung des Bindungszustandes und der räumlichen Anordnung der Atome von Bedeutung zu sein.

P. Debye, Leipzig: „Interferometrische Bestimmung von Molekel- und Atomstrukturen.“

Bei der Erklärung der Röntgeninterferenzen nach von Laue und Bragg werden die einzelnen Atome der Kristalle als streuende Punkte und die Erscheinung als Folge der Gangdifferenzen angesehen, welche die räumliche Anordnung der Atome in Gitterpunkten hervorgerufen hat. Jedes räumliche Atomgebilde bringt Gangdifferenzen zwischen den einzelnen Strahlen hervor, und wenn die räumlichen Abstände in der Größenordnung mit der benutzten Wellenlänge übereinstimmen, werden die Differenzen groß genug sein, um als Interferenzmaxima und -minima beobachtet werden zu können. Da bei jeder Interferenzerscheinung die Wellenlänge der benutzten Strahlung mit den räumlichen Abmessungen des Gebildes experimentell verglichen wird, so muß also die Beobachtung des Streulichtes des Einzelmoleküls eine interferometrische Methode zur Messung der tatsächlichen Abstände darstellen. Bei der experimentellen Untersuchung treten nun neben diesen vom Einzelmolekül herrührenden sogenannten inneren Interferenzen auch noch die durch die verschiedenen Moleküle entstehenden sogenannten äußeren Interferenzen auf. Letztere müssen eliminiert werden; das kann sowohl durch Rechnung geschehen als auch genauer durch experimentelle Untersuchung der Interferenzen an Gasen. Bei der Untersuchung von  $\text{CCl}_4$ -Dampf war es möglich, die drei Maxima erster bis dritter Ordnung unter Verwendung von Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung und unter Verwendung von Mo-Strahlung auch noch das vierte und fünfte Maximum zu photographieren. Die Aufnahmen bestätigen, daß man sich das  $\text{CCl}_4$ -Molekül als ein Tetraeder vorzustellen hat, bei dem die vier Eckpunkte mit



4 Cl-Atomen besetzt sind. Unter Anwendung einer durch Berücksichtigung der genauen Elektronenverteilung erforderlichen Korrektur läßt sich der Abstand zweier Cl-Atome im  $\text{CCl}_4$ -Tetraeder zu 2,99 Å berechnen. Auch ohne Berücksichtigung einer solchen Korrektur ersieht man gewisse Gesetzmäßigkeiten aus den Interferenzexperimenten. Es zeigt sich z. B., daß beim Übergang von  $\text{CCl}_4$  zu  $\text{CHCl}_3$  zu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  der Abstand zweier Cl-Atome nicht konstant bleibt, sondern größer wird beim Ersatz je eines Cl-Atoms durch ein H-Atom. Dabei geht das reguläre Tetraeder in ein irreguläres Tetraeder über. Bei dem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde zuerst experimentell nachgewiesen, daß die zwei darin enthaltenen Cl-Atome den Atomrest so stark überstrahlen, daß ihre Interferenz beobachtbar wird. Damit ist sichergestellt, daß man innerhalb eines Moleküls eine beliebige Strecke messen kann, wenn man in den beiden Endpunkten der Strecke genügend schwere Atome chemisch substituiert. Bei den beiden cis-trans-isomeren Dichloräthylenen findet man interferometrisch den Abstand der beiden Cl-Atome verschieden, und zwar in der cis-Verbindung zu 3,6 Å, in der trans-Verbindung zu 4,1 Å, beide Werte sind unkorrigiert. Die interferometrische Untersuchung der Frage nach der freien Drehbarkeit um eine einfache C—C-Bindung lehrt, daß es freie Drehbarkeit in dem Sinne, daß jede Lage gleichberechtigt ist, auf keinen Fall gibt.

M. Czerny, Berlin: „*Ultrarotspektroskopie*.“

Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick geht Vortr. auf die experimentellen Methoden der Ultrarotspektroskopie näher ein und betont stark die Unhandlichkeit der Methoden und die dadurch entstehenden Schwierigkeiten. Da die begrifflichen Verhältnisse in der Ultrarotspektroskopie besonders einfach sind, so bildete sie die Grundlage mancher anderer Theorien, z. B. der Dispersionstheorie oder der Theorie der Eigenschwingungen. Auch die Quantentheorie (die Strahlung des schwarzen Körpers) hat ihren Ausgangspunkt in der Ultrarotspektroskopie genommen. Aber die Unständigkeit der Methoden hat stets veranlaßt, daß die Theorien die Ultrarotspektroskopie bald verließen. Es werden noch die Empfindlichkeiten der Apparate beschrieben. Auf den besonderen Zusammenhang der ultraroten Rotations- bzw. Rotations-schwingungsspektren mit dem Molekelbau geht Vortr. nicht ein.

Adolf Smekal, Halle: „*Der Ramaneffekt und seine Bedeutung für die Spektroskopie des Molekülbaues*“<sup>4)</sup>.

R. Ladenburg, Berlin: „*Erlaubte und verbotene Quantenübergänge*.“

Die Ausdrücke „erlaubt“ und „verboten“ sind heute bei Kenntnis der Auswahlregeln und des Korrespondenzprinzips nicht mehr angebracht, aber sie haben sich so eingebürgert und sind sehr anschaulich, so daß ihre Anwendung außer jeder Diskussion stehen sollte. Das Korrespondenzprinzip, das darin besteht, festzustellen, unter welchen einschränkenden Bedingungen die Quantenformeln für die Emission oder Absorption von Spektrallinien bei hohen Quantenzahlen in die klassischen Formeln übergehen, ist der Ausgangspunkt der Quantenmechanik. Es beruht auf der Überzeugung, daß die durch die Quantenmechanik aufgestellten Gesetze nur eine sinngemäße Übertragung der klassischen Theorie sind. Die Auswahlregeln sind diejenigen Regeln, die durch geeignete Bedingungen für die Änderungen der Quantenzahlen diejenigen Energieniveaus auswählen, zwischen denen Elektronenübergänge unter Ausstrahlung von Spektrallinien stattfinden können; das sind die sogenannten erlaubten Übergänge. Es ist jedoch so, daß, wie die Quantenmechanik fordert, die Gültigkeit der Auswahlregeln keine unbeschränkte ist, sondern es treten zuweilen auch „verbotene“ Übergänge auf, z. B. wenn das Atom starken Störungen ausgesetzt ist (Stärkeffekt bei He-Linien) oder bei Vorhandensein in geringer Konzentration oder geringer Einstrahlung, was für die grüne Linie im Spektrum des Nordlichts der Fall ist, die als Interkombinationslinie des Sauerstoffs erkannt wurde. Auch im Raman-Spektrum treten derartige Übergänge auf. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verbotenen und erlaubten Übergängen sind nur quantitativ verschieden, die verbotenen Linien sind nur schwächer als die erlaubten.

W. Heitler, Göttingen: „*Quantentheorie der homöopolaren Bindung*.“

Die homöopolare Valenzchemie stellt der theoretischen Physik zwei Fragen, die sie von sich aus nicht beantworten kann. 1. die Frage nach der Möglichkeit des Zusammenhaltes ungeladener Atome und 2. die Frage nach der physikalischen Interpretation der Valenzzahlen und -striche. Beide Fragen werden von der Quantenmechanik gelöst. Ein Atom mit  $n$  Elektronen, mit  $n$  parallel gerichteten Spins heißt quantenmechanisch  $n$ -wertig. Ein solches Atom kann  $n$  H-Atome binden. Die Bindungskräfte sind quantenmechanisch die Kopplungskräfte zwischen dem Spin der Elektronen der beiden Atome. Diese Theorie gilt jedoch nur dann, wenn wenigstens eines der beiden Atome sich im S-Zustand befindet, d. h. wenn das Bahnmoment gleich 0 ist. Wenn beide Atome ein von 0 verschiedenes Bahnmoment haben, dann treten noch Kopplungskräfte zwischen den Bahnmomenten auf, was eine sehr komplizierte Wechselwirkung zwischen den Atomen zur Folge hat. Die Bindung von Atomen in S-Zuständen deckt sich mit der chemischen Valenz gegen Wasserstoff und heißt quantenmechanisch Spinvalenz. Durch Anregung kann die Valenzzahl eines Atoms erhöht werden. Beim C-Atom ist der Grundzustand ein  $^3\text{P}$ -Zustand. Der Kohlenstoff hat in diesem Zustand die Valenz 2. Zur Erzeugung der Vierwertigkeit muß das Atom angeregt werden und in den  $^5\text{S}$ -Zustand gebracht werden. Bei der Doppelbindung sind wahrscheinlich beide C-Atome im  $^3\text{P}$ -Zustand. Die Theorie der mehratomigen Molekeln steckt noch in den Anfängen. Beim Hydrazin  $\text{N}_2\text{H}_4$  z. B. ist die Bindungsenergie eine Funktion der Atomabstände, sie ist nicht additiv. Im Grenzfall, wo der Abstand zwischen den beiden N-Atomen unendlich wird, bleibt ein gewöhnliches ungesättigtes  $\text{NH}_2$ -Molekül im Dublettzustand zurück. Wird jedoch der Abstand zwischen N- und H-Atomen unendlich, so bleibt ein ganz gewöhnliches gesättigtes  $\text{N}_2$ -Molekül zurück. Führt man aus dem Unendlichen H-Atome an das  $\text{N}_2$ -Molekül heran, so zeigt dieses keine Neigung, den Wasserstoff anzuziehen, sondern es stößt ihn ab, und erst bei kleineren Abständen werden die Wasserstoffatome angezogen; es entsteht  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Versucht man  $\text{N}_2\text{H}_4$  aus  $\text{N}_2$  durch Bombardement mit H-Atomen darzustellen, so muß man dem Wasserstoff Energie, die sogenannte Aktivierungsenergie, zuführen.

Erich Hückel, Leipzig: „*Zur Quantentheorie der Doppelbindung und ihres stereochemischen Verhaltens*.“

Die C=C-Doppelbindung zeichnet sich vor der C—C- und N—N-Einfachbindung durch die sogenannte Starrheit gegen Verdrehung aus, die ihren Ausdruck in den cis-trans-Isomeren der Äthylen-Derivate findet. Diese Starrheit kann auf Grund der quantentheoretischen Behandlung der Elektronenstruktur der Doppelbindung gedeutet werden. Als einfachster Fall kann hier an Stelle des  $\text{C}_2\text{H}_4$  das  $\text{O}_2$ -Molekül mit derselben Gesamtelektronenzahl (16) betrachtet werden. Bei beiden Molekülen besorgen 4 Elektronen die Doppelbindung. Beim  $\text{O}_2$  wird im Grundzustand die Bindung 1. durch ein Elektronenpaar besorgt, bei dem beide Elektronen das Impulsmoment 0 haben, und die sich nur durch die Richtung des Spins unterscheiden, 2. durch ein Elektronenpaar, bei dem beide Elektronen entgegengesetzte Bahnimpulse aber gleichgerichteten Spin haben. Bei  $\text{C}_2\text{H}_4$  besteht infolge der Anwesenheit der H-Atome keine Rotationssymmetrie um die Achse. Man betrachtet hier zunächst die Einwirkung der Substituenten auf ein einzelnes Elektron und führt dann erst die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen des 2. Paares ein. Unter der Voraussetzung ebener Anordnung aller Kerne im  $\text{C}_2\text{H}_4$  und unter Berücksichtigung der Ladungsverteilung und des Magnetismus erhält man als Grundzustand einen Zustand mit einer Ladungsverteilung, die in der Ebene der Kerne 0 ist und ihr Maximum in der Ebene senkrecht dazu durch die C=C-Achse hat. Dieser Zustand entspricht in seinem Aufbau der Ladungsverteilung dem van't Hoff'schen Modell zweier in einer Kante aneinandergesetzten Tetraeder. Die vier Valenzrichtungen, die nach van't Hoff die Doppelbindung darstellen, fallen in die Ebene des Maximums der Ladungsverteilung des 2. Elektronenpaares. Dieser Zustand führt zu einer Stabilität gegen das Herausführen eines H-Atoms aus der Ebene der anderen Atome, da bei einem solchen die Ladungswolke der entsprechenden C—H-Bindung dem Maximum der Ladungswolke

<sup>4)</sup> Vgl. dazu den zusammenfassenden Aufsatz von G. Kornfeld, Ztschr. angew. Chem. 43, 393 [1930].

der Doppelbindung genähert wird, wozu infolge der Coulombschen Abstoßungskräfte Arbeitsaufwand gehört. Ebenso ergibt sich Stabilität gegen Verdrehung. Dieses Verhalten ist qualitativ von der Natur des Substituenten unabhängig. Es hat daher einen Sinn, es den Valenzen selbst zuzuschreiben. Da es, wenn die an den C-Atomen gebundenen Substituenten jeweils voneinander verschieden sind, zwei verschiedene ebene Anordnungen gibt (cis- und trans-Anordnung), so sind beide stabil gegen eine Verschiebung eines Substituenten aus der Ebene der übrigen Atome und damit gegen Verdrehung. Infolge der verschiedenen Einwirkung der Substituenten aufeinander und auf die Elektronen der Doppelbindung kommt beiden Anordnungen verschiedene Energie zu. Bei der C—C- und N—N-Bindung fällt der Grund für die Stabilisierung fort. Hier fehlt das zweite Elektronenpaar der Bindung. Das erste aber hat eine nahe rotationssymmetrische Ladungsverteilung um die Achse.

K. Ramsauer, Berlin: „Wirkungsquerschnitt und Molekelbau“<sup>5)</sup>.

In der Diskussion nach den zusammenfassenden Vorträgen wurde im wesentlichen nur die Frage nach der höheren Ablösearbeit des ersten H-Atoms aus der CH<sub>4</sub>-Molekel gegenüber den anderen H-Atomen besprochen und nach den verschiedenen Methoden der Wert von 100–120 kcal als der wahrscheinlichste angenommen.

#### Einzelvorträge<sup>6)</sup>.

F. Paneth, Königsberg: „Zur Frage des Ursprungs der Meteorite.“ (Nach gemeinsamen Versuchen mit Wm. D. Urry und W. Koeck.)

Die erneute Untersuchung des Alters der Meteorite mit Hilfe der Helium-Methode, die so ausgebaut wurde, daß jedesmal in ein und derselben Probe sowohl Radium- wie Heliumgehalt bestimmt wurde, ergibt ein Alter von höchstens  $2 \times 10^9$  Jahren. Der Zeitpunkt der Erstarrung der Meteorite fällt demnach mit der Erstarrungszeit unserer Erde zusammen, daraus wird gefolgert, daß die Eisenmeteorite nicht aus fernen Weltkörpern, sondern aus unserem Sonnensystem stammen.

O. Redlich, Wien: „Neue Temperaturfixpunkte.“ (Messungen gemeinsam mit G. Löffler.)

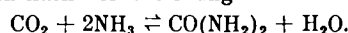
Als Fixpunkt zur Eichung von Thermoelementen wurde die Temperatur der Umwandlung von Darapskit, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · NaNO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O in Glaubersalz und Natriumnitrat zu  $13,154^\circ \pm 0,0011^\circ$  gemessen. Ferner wurde als Fixpunkt noch die bereits von Meyerhoffer mit geringerer Genauigkeit bestimmte Temperatur der Umwandlung von Glaubersalz in wasserfreies Natriumsulfat neu bestimmt.

E. Abel, H. Schmidt und M. v. Stein, Wien: „Spektroskopische Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Salpetersäure, Stickoxyd und Stickstoffdioxid.“ (Vorgetragen von E. Abel.)

Zur Bestimmung des Gleichgewichts  $2\text{HNO}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , das durch chemische Analyse nicht genau ermittelt werden kann, haben die Verff. den Gleichgewichtsdruck von NO<sub>2</sub> durch spektroskopische Vergleichung mit reinem NO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gas variablen Druckes bestimmt.  $K = \frac{a^3\text{NO}_2 \cdot a^2\text{H}_2\text{O}}{a^2\text{HNO}_3 \cdot a\text{NO}}$  ergibt sich daraus bei 25° zu  $4,4 \times 10^{-10}$ .

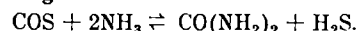
Alfons Klemenc, Wien: „Theoretische und experimentelle Untersuchung zu einem hohe Ausbeuten liefernden technischen Harnstoffprozeß.“

Der heute im großen ausgeführte Harnstoffprozeß vollzieht sich bekanntlich nach der Gleichung



Unter den üblichen Bedingungen bei etwa 130° führt der Vorgang zu einem Gleichgewicht, das bei einer Harnstoffausbeute von etwa 40% liegt. Geht man indessen anstatt von Kohlendioxyd von Kohlenoxysulfid COS aus, so wird die Aus-

beute wesentlich gesteigert. Man erhält etwa 74% Harnstoff nach der Gleichung



Der entstehende Schwefelwasserstoff wird durch Verbrennung zu SO<sub>2</sub> nutzbar gemacht, das seinerseits wieder durch Reaktion mit Kohlenoxyd in COS übergeführt wird. Die experimentellen Ergebnisse werden durch thermochemische Betrachtungen bestätigt. In der Diskussion macht H. H. Franck darauf aufmerksam, daß Kohlenoxysulfid schwerer zu beschaffen sei als Kohlendioxyd.

G. Tammann, Göttingen: „Das Verhalten der Gläser in ihrem Erweichungsintervall.“

Der Übergang eines Glases in eine Flüssigkeit ist keine monotone Funktion der Temperatur, sondern ein besonderer Vorgang. Die elastischen Eigenschaften ändern sich sowohl im Glas als auch im Flüssigkeitsgebiet annähernd linear mit der Temperatur, beim Übergang von einem Zustand in den andern tritt jedoch ein Wendepunkt auf. Diese Wendetemperatur ist innerhalb der Fehlergrenzen für alle Eigenschaften dieselbe. Unterhalb des Wendepunktes ist der Körper glasartig, oberhalb flüssig. Beispiele dafür liefern sowohl die elastischen als auch die optischen und elektrischen Eigenschaften von Selen, Salicin und Brucin. Die Dichte eines Kristalls ist unabhängig vom Druck, unter dem er kristallisiert, beim Glas hängt jedoch die Dichte vom Erstarrungsdruck ab. Bei der charakteristischen Eigenschaft der Sprödigkeit fällt die Temperatur der Reißbildung mit der Wendetemperatur zusammen. Der Vortragende weist darauf hin, daß es nötig ist, bei Ritzproben die Bedingungen (Winkel und Geschwindigkeit) genau anzugeben.

Ernst Cohen, Utrecht: „Neues über die Metastabilität der Materie.“

Bereits im Jahre 1848 hat Louis Pasteur darauf aufmerksam gemacht, daß alle Stoffe die Fähigkeit haben, in mehr als einer Form aufzutreten. Zu seinen zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiet der Polymorphie hat der Vortragende noch eine neue Untersuchung, die sich auf Bleioxyd PbO bezieht, hinzugefügt. Alle physikalischen Eigenschaften, die bisher vom PbO bekannt waren, beziehen sich auf undefinierte Gemische der beiden Modifikationen, die bisher unter dem Namen rotes bzw. gelbes Bleioxyd bekannt waren. Es ist gelungen, die bis 587° stabile rote, sowie die unterhalb dieser Temperatur metastabile gelbe Form chemisch und physikalisch rein darzustellen und ihre physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Dichte des roten Bleioxyds ist nicht, wie bisher angenommen, 9,28 sondern 9,36, die des gelben Bleioxyds nicht 9,52 sondern 9,63. Es wird nochmals auf die Notwendigkeit hingewiesen, sich vor der physikalischen Untersuchung einer Substanz von deren physikalischer Einheitlichkeit zu überzeugen, was jetzt umso leichter ist, da die röntgenographische Methode so verbessert ist, daß 1% einer fremden Kristallart damit nachgewiesen werden kann.

O. Höning Schmid, München: „Die Synthese des Silbersulfids. Atomgewicht des Schwefels.“

Zehn Synthesen des Silbersulfids ergaben für das Verhältnis Ag<sub>2</sub>S : Ag den Wert 1,148 630 und das Atomgewicht des Schwefels  $32,0685 \pm 0,0006$ . Dieser Wert ist fast um eine Einheit der zweiten Dezimale höher als der bisher allgemein angenommene Tabellenwert 32,06, stimmt jedoch vollkommen überein mit dem von Richards und Jones bei der Umwandlung von Silbersulfat in Silberchlorid erhaltenen Atomgewicht 32,068.

W. Frankenburger, Ludwigshafen: „Über die photochemische Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlenoxyd in Gegenwart angeregter Quecksilberatome und den optischen Nachweis der Reaktionsprodukte.“

In strömenden Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd bilden sich in Gegenwart von Quecksilberdampf bei Belichtung mit der Quecksilberresonanzlinie 2536 Å Aldehydgruppen enthaltende Verbindungen. Die Menge der Reaktionsprodukte ist proportional der Intensität der eingestrahnten Resonanzlinie; dabei ist es nötig, daß die Menge der anwesenden Quecksilberatome zur völligen Absorption der Einstrahlung ausreicht, da sonst die Ausbeute vermindert wird. Desgleichen wird die Ausbeute durch starke Abweichung von Mischungsverhältnis H<sub>2</sub> : CO = 1 : 1 oder durch Ansteigen der Konzentration der Produkte über einen gewissen Grenzwert, sowie durch Tem-

<sup>5)</sup> Vgl. dazu die ausführliche Arbeit von Brüche, Ztschr. angew. Chem. 43, 1 [1930].

<sup>6)</sup> Da wegen der großen Zahl der Einzelvorträge (vgl. das Programm, Ztschr. angew. Chem. 43, 405 [1930]) eine Berichterstattung über alle Vorträge nicht möglich ist, ist eine Bevorzugung derjenigen Arbeiten getroffen worden, die für die Leser dieser Zeitschrift von besonderem Interesse sein werden.

peratursteigerungen über etwa 60° herabgesetzt. Beim Vermeiden von Sekundärreaktionen ergibt sich eine Quantenausbeute von 0,9 bis 1,3. Daraus geht hervor, daß bei der Aldehydbildung keine Kettenreaktion vorliegt. Der Mechanismus ist wahrscheinlich folgender: durch angeregte Hg-Atome entstehen H-Atome. In Dreierstößen entstehen aus  $H + CO$  HCO-Radikale, von denen sich je zwei zu Formaldehyd + CO oder zu Glyoxal vereinigen. Die so theoretisch geforderte Glyoxalbildung läßt sich sowohl chemisch als auch durch Absorptionsmessungen eindeutig nachweisen.

C. N. Hinshelwood und K. Clusius, Oxford: „*Neue Fälle homogener Gaskatalyse*.“ (Vorgetragen von K. Clusius.)

Diisopropyläther wird unter dem Einfluß von Joddampf in Aceton und Propan zersetzt. Diese Reaktion ist von der unkatalysierten, die unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen verläuft, gänzlich verschieden. Es ist nachgewiesen worden, daß nicht nur Jodmoleküle die Reaktion katalysieren, sondern daß speziell im genannten Fall Isopropyljodid wirksam ist. Auch Äthyljodid, Methyljodid, Isopropylbromid, Dibromäthan, Äthylbromid und Bromwasserstoff lösen die Reaktion aus, während im Gegensatz dazu Chloralkyle und Chlorwasserstoff ohne Wirkung sind. Die Reaktion ist allgemeiner Natur, sie besteht in der Wanderung eines Wasserstoffatoms, das an einem Kohlenstoffatom sitzt, das dem Sauerstoffatom benachbart ist. Auch die Zersetzungen von Diäthyläther in Äthan und Acetaldehyd und von Acetaldehyd in Kohlenoxyd und Methan verlaufen glatt katalytisch nach erster Ordnung, während die unkatalysierten Reaktionen andere Spaltprodukte liefern. Die Aktivierungswärmen der katalysierten Reaktionen liegen in der Nähe von 33 kcal, während die unkatalysierten Reaktionen eine Aktivierungswärme von 45 bis 55 kcal benötigen. Dem Molekül wird durch den Katalysator die Energie offenbar an einer Stelle zugeführt, wo sie besonders wirksam ist, während bei der unkatalysierten Reaktion der zum Zerfall führende Zusammenstoß zweier Moleküle eine viel größere Energie braucht.

W. Steiner, Berlin: „*Über die Reaktion zwischen den Atomen und Molekülen von Stickstoff und Wasserstoff*.“

Von verschiedener Seite ist es gelungen, eine Methode zur Herstellung von aktivem Stickstoff, der etwa 40 bis 50% N-Atome enthält, auszuarbeiten. Die Anzahl der vorhandenen Stickstoffatome wird durch die Intensität des Nachleuchtens bestimmt. Die neue Aktivierungsmethode des Stickstoffs ermöglicht bei der Reaktion mit Wasserstoff eine solche Ausbeute an Ammoniak zu erreichen, daß eine quantitative Bestimmung durch Titration mit 0,1-n-Salpetersäure möglich ist. Durch die reduzierende Wirkung auf Goldchlorid wird auch die Bildung von Hydrazin nachgewiesen. Es wurde gezeigt, daß Hydrazin aus Stickstoffatomen und Wasserstoffmolekülen entsteht. Über den Mechanismus werden theoretische Erwägungen angestellt.

H. Dohse und C. Schuster, Ludwigshafen: „*Reaktionskinetik monomolekularer Adsorptionsschichten*.“ (Vorgetragen von H. Dohse.)

Unter der Annahme einer zweidimensionalen Beweglichkeit des Adsorbats zu den bevorzugten Zentren im Sinne Taylors oder der Adlineation im Sinne von Schwab und Pietsch werden solche Zerfallsreaktionen untersucht, bei denen einige Reaktionsteilnehmer an aktiven Kontakten in monomolekularer Schicht äußerst fest adsorbiert werden, andere dagegen kaum. Dadurch wird eine Methodik bei der Untersuchung dieser Reaktionen ermöglicht, die geeignet ist, einen Einblick in den Reaktionsmechanismus am Katalysator zu gestatten. Bei der Dehydratation von Isopropylalkohol zu Propylen an Bauxit werden Alkohol und Wasser sehr stark adsorbiert, Propylen dagegen nur sehr wenig. Es wird also die Oberfläche des Katalysators mit dem Alkohol belegt und dann die Kinetik des Zerfalls der monomolekularen Schicht an der Propylenbildung verfolgt. Es ergibt sich, daß die Reaktion eine monomolekulare ist, die wahre Aktivierungswärme der Reaktion (unter dauernder Beseitigung des gebildeten Wassers) beträgt 26 000 cal. Diese Methode gestattet eine genaue Berechnung der Zahl der aktiven Stellen des Katalysators und der Halbwertszeit an den aktiven Stellen. Bei der Zersetzung von Methanol in Kohlenoxyd und Wasserstoff liegt eine Stufenreaktion vor: 1.  $CH_3OH = CH_2O + H_2$ ; 2.  $CH_2O = CO + H_2$ . Beide Stufen verlaufen monomolekular. Auch bei Hydrierungsreaktionen läßt

sich diese Methode mit Erfolg zur Untersuchung der Reaktionskinetik in der Oberflächenschicht verwenden. Gegenüber den aktiven reaktionsbegünstigenden Stellen spielen die nichtaktiven Gebiete des Katalysators die Rolle des stoffliefernden bzw. des Reaktionsprodukt aufnehmenden Reservoirs. Diese Art der Desorption ist ein energetisch einfacherer Vorgang als die Verdampfung in die Gasphase.

E. Kuß und E. Keuncke, Oppau: „*Die Wirkungsweise von Molybdän-Nickel-Kombinationen bei der Ammoniakatalyse*.“ (Vorgetragen von E. Keuncke.)

Für die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren bei der Ammoniaksynthese sind zwei Faktoren ausschlaggebend: 1. Die Innigkeit der Mischung der Komponenten, 2. die Dauer des Versuchs. Wenn das Katalysatorgemisch nicht mehr als 62% Molybdän enthält, sinkt die katalytische Fähigkeit zur Ammoniakbildung bis zur völligen Unwirksamkeit mit der Dauer des Versuchs ab. Nickel-Molybdän-Mischkatalysatoren, die mehr als 62% Mo enthalten, besitzen indessen katalytische Dauerwirkung. Sinkt während der Dauer des Versuchs bei den erstgenannten Mischungen die katalytische Wirksamkeit, so findet gleichzeitig eine Abnahme des Stickstoffgehalts der Kontaktmassen statt. Sowohl die Abnahme der Aktivität als auch die des Stickstoffgehalts sind durch Veränderungen der Kontaktmasse bedingt. Während der Katalyse bilden sich katalytisch unwirksame Nickel-Molybdän-Mischkristalle sowie die 1911 entdeckte Verbindung NiMo, die ebenfalls katalytisch unwirksam ist. Eine Behandlung der Katalysatoren mit stickstoffreiem Wasserstoff beschleunigt, eine Behandlung mit gasförmigem Ammoniak verzögert die Bildung der Mischkristalle und der Verbindung NiMo. Hierauf beruht wohl auch die bei der Ammoniakzersetzung an Ni-Mo-Kontakten beobachtete Erscheinung, daß das am besten synthetisierende Mischungsverhältnis von 80 Mo zu 20 Ni nicht ohne weiteres das beste Mischungsverhältnis für den Zersetzungs-katalysator ist. Als katalytisch wirksamer Bestandteil dieser Kontakte ist stickstoffhaltiges Molybdän anzusprechen, das durch die Verbindung NiMo aktiviert wird. Die Wirkungsweise der Verbindung NiMo läßt sich formal mit der des Aluminiumoxyds bzw. des Eisenaluminiumspinells in den durch Aluminiumoxyd aktivierten Eisenkontakten vergleichen.

In der Diskussion zu diesem Vortrag vertritt G. M. Schwab die Ansicht, daß die eigentliche Natur der Verstärkerprozesse geprüft werden kann, wenn auch der Verstärker durch zwei Größen, Aktivität und Aktivierungswärme, gekennzeichnet wird. Gemeinsam mit Dr. Schultes hat er in diesem Sinne den Zerfall von  $N_2O$  an binären Mischungen von CuO mit ZnO bzw. MgO untersucht. An Gemischen ZnO—CuO findet Verstärkung in bezug auf geglühtes CuO, Additivität in bezug auf ungeglühtes CuO statt, also rein strukturelle Verstärkung durch Sinterungsverhinderung. An MgO—CuO findet man dagegen gegenüber beiden CuO-Sorten ein hohes Maximum an Wirkung. In diesem Maximum ist die Aktivierungswärme verringert. Es liegt also in diesem Fall eine energetische Verstärkung vor, ein Entstehen neuer Kraftfelder an der Korngrenzlinie (nach Willstätter) oder eine Erleichterung der Desorption (nach Dohse). Es ist möglich, auf diesem Wege diese beiden Verstärkungseffekte zu trennen.

A. von Nagel, Oppau: „*Über den Verlauf der katalytischen Oxydation von Ammoniak*.“

Als Zwischenprodukt bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak wurde von Andrusow und Bodenstein  $HNO$ , von Raschig und K. A. Hofmann  $NH$  angenommen. Im Laufe einer Untersuchung über die Wirkungsweise oxydischer Katalysatoren wurde gefunden, daß sich die Reaktion so leiten läßt, daß das Auftreten einer Zwischenverbindung vom Typus des  $HNO$  sehr wahrscheinlich wird. An manganhaltigen Katalysatoren wurde beobachtet, daß bei großer Strömungsgeschwindigkeit des 8% Ammoniak enthaltenden Luftgemisches sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen als Hauptreaktionsprodukt Stickoxyd entsteht. Mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt auch die Menge des Stickoxyds ab, bis sie schließlich bei niedrigeren Temperaturen verschwindet. Dafür entstehen dann große Mengen von Stickoxydul  $N_2O$ , das bei noch kleinerer Strömungsgeschwindigkeit am Katalysator in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt. Das Auftreten von großen Mengen Stickoxydul führt zu der Vorstellung, daß zuerst ein Zwischenprodukt gebildet wird, das zu Stick-



oxyd bzw. höheren Stickoxyden weiter oxydiert wird, wenn es nicht Stickoxydul gibt. Als solch ein Zwischenprodukt ist das Nitroxyl HNO anzusehen. Die über Stickoxydul zu molekularem Stickstoff führende Reaktion tritt vor allem bei niedrigen Temperaturen ein und wird von bestimmten Katalysatoren, z. B.  $\text{MnO}_2$ , gefördert.

John Eggert, Leipzig: „Die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen für Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Kornmasse.“

Die Untersuchung der Empfindlichkeit von sechs Schichten, deren Kornmasse  $m$  zwischen  $0,5 \times 10^{-13}$  und  $23 \times 10^{-13}$  g variierte, für Röntgenstrahlen, ergab, daß die Empfindlichkeiten der verwendeten Schicht, d. h. entweder die Schwärzungen bei gleicher Exposition oder die reziproken Expositionswerte bei gleicher Schwärzung, nahezu proportional der Größe  $m^{2/3}$  sind.

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker.

Sprechabend des Fachausschusses, gemeinsam mit dem Bodensee-Bezirksverein des VDI., am 23. Juni 1930, 20 Uhr, in Konstanz am Bodensee, im Physiksaal des Technikums Konstanz, Ingenieurschule in Konstanz am Bodensee, Braunegger Str. 55, I.

1. Fachlehrer Frd. Löhle, Neu-Ulm: „Die Nitrocellulosenlackierung auf Holz und Eisen und deren mechanisches Schleifen und Polieren“ (mit Musterstücken). 2. Dr. A. V. Blom, Zürich (Eidg. Mat.-Prüf.-Anst.): „Über den Aufbau der Anstriche“ (mit Lichtbildern). 3. Film: „Entrosten und Anstreichen einer großen Abraumbrücke.“ 4. Aussprache.

### Arbeitshygienischer Vortragskurs.

Anläßlich der Internationalen Hygiene-Ausstellung veranstaltet die Deutsche Gesellschaft für Gewerbehygiene in Gemeinschaft mit der Hygiene-Akademie in Dresden in der Zeit vom 23. bis 26. Juni d. J. einen arbeitshygienischen Vortragskurs. Im Rahmen des Kursprogramms werden grundsätzliche Fragen der Wissenschaft und Praxis der Arbeitspsychologie und Arbeitsphysiologie behandelt, insbesondere die Probleme Arbeit und Ernährung, Aufgaben und Methoden der Arbeitsrationalisierung, Ermüdung und Erholung, Arbeitsplatzgestaltung, Arbeitsraum und Rationalisierung in ihrer Bedeutung für den Arbeitsschutz, Arbeit und Sport, Berufskunde und Berufsberatung und sonstige wichtige Fragen, die für die gesundheitgemäße Gestaltung des Arbeitsprozesses von wirtschaftlicher und sozialer Bedeutung sind. Außerdem findet eine Besichtigung der Internationalen Hygiene-Ausstellung und insbesondere der Gruppe „Arbeits- und Gewerbehygiene“ statt.

Ähere Auskunft Geschäftsstelle der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene, Frankfurt a. M., Platz der Republik 49.

## RUNDSCHAU

In der Generalversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die am 3. Mai 1930 im Hofmannhaus in Berlin, Sigismundstr. 4, stattfand, wurden für die Amtsperiode vom 1. Juni 1930 bis 31. Mai 1932 neugewählt die Herren M. Bodenstein, Berlin, zum Präsidenten; Hans Fischer, München, und G. Tammann, Göttingen, zu Vizepräsidenten; H. Leuchs, Berlin, zum Schriftführer; M. Volmer, Berlin, zum stellvertretenden Schriftführer und A. v. Weinberg zum Schatzmeister. Die Wahlen erfolgten sämtlich durch Zuruf.

Durch Stimmzettel wählte die Versammlung zu einheimischen Ausschußmitgliedern die Herren O. Gerngroß, A. Klages und E. H. Riesenfeld, zu auswärtigen Ausschußmitgliedern die Herren E. Biilmann, Kopenhagen, F. Bergius, Heidelberg, E. Berl, Darmstadt, W. Manchot, München, und W. A. Roth, Braunschweig. (145)

## PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Ph. Buch, Kassenwart des Bezirksvereins Groß-Berlin und Mark, feierte am 13. Juni seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurden: Dr. H. Danneel, Priv.-Doz. für technische Chemie, zum nichtbeamteten a. o. Prof. an der Universität Münster. — Dr. H. Falkenhagen, Priv.-Doz. für theoretische Physik, Köln, zum nichtbeamteten a. o. Prof. — Dr. Griebmann, Vorstandsmitglied der Friedr. Krupp Grusonwerk A.-G. Magdeburg, von der Bergakademie Clausthal in Anerkennung seiner Verdienste auf dem Gebiete der Erzaufbereitung und des Metallhüttenwesens zum Dr. h. c. — Prof. Dr. A. Einstein, Berlin, und Geh. Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, zu Ehrendoktoren der Staatswissenschaften der Universität Cambridge. — Staatsminister a. D. Dr. Schmidt-Ott<sup>1)</sup>, Präsident der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, zum Ehrenmitglied der Sächsischen Akademie der Wissenschaften und zum Ehrensator der Universität Halle.

Baurat Dr.-Ing. e. h. Neuhaus legte nach 30jähriger Tätigkeit am 31. Mai 1930 seinen Posten als Generaldirektor und Geschäftsführer der Firma A. Borsig G. m. b. H., Berlin-Tegel, nieder und trat am gleichen Tage in den Verwaltungsrat ein.

Dr. H. Bethe und Dr. K. Bechert wurden als Priv.-Dozenten für Physik an der Universität München zugelassen.

Gestorben sind: Dr. H. Hähl, Aufsichtsratsmitglied der Chemischen Fabrik Helfenberg, bei Dresden, am 5. April im Alter von 66 Jahren. — Exz. Wirkl. Geh. Rat Prof. Dr. Dr. A. von Harnack, Präsident der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Generaldirektor der Preussischen Staatsbibliothek a. D., am 10. Juni im Alter von 79 Jahren in Heidelberg.

Ausland. Prof. Dr. W. J. Müller, Wien, erhielt den Lieben-Preis für Chemie von der Akademie der Wissenschaften in Wien in Anerkennung seiner Forschungen über Passivität der Metalle.

Prof. Dr. E. Tschermak, Vorstand des pflanzenphysiologischen Institutes der Hochschule für Bodenkultur, Wien, wurde zum ordentlichen, Prof. Dr. W. H. Bragg, London, und Chemiker Ing. H. Le Chatelier, Paris, wurden zu korrespondierenden Mitgliedern der Akademie der Wissenschaften Wien gewählt.

Prof. Dr. B. Sander, Vorstand des Mineralogischen Institutes der Universität Innsbruck, hat den Ruf an die Technische Hochschule Berlin abgelehnt<sup>2)</sup>.

Gestorben: K. Ritter von Mautner-Markhof, Präsident des österreichischen Konzerns der Vereinigten Brauereien A.-G., des Braubundes und der Versuchsstation für Gärungsgewerbe, am 2. Juni im Alter von 50 Jahren in Wien.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, 493 [1930].

<sup>2)</sup> Chem. Fabrik 3, 40 [1930].

## NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliustr. 3.)

Abderhalden, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. III. Physikalisch-chemische Methoden. Teil A, Heft 9, Lfg. 323. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien, 1930. RM. 13,—.

Annual Reports of the Society of Chemical Industry on the Progress of applied Chemistry 1929. Vol. XIV. 12s. 6d.

Beihefte zum Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung. Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene, Frankfurt a. M. Beiheft 17. Therapie gewerblicher Berufskrankheiten. Teil I. Die Therapie der gewerblichen Hautschädigungen. Die Therapie der gewerblichen Vergiftungen durch Aetzgase. Die Therapie der gewerblichen Kohlenoxydvergiftungen. Mit Beiträgen von Prof. Dr. Bettmann, Heidelberg; Prof. Dr. Chajes, Berlin; Prof. Dr. Flury, Würzburg; Gewerbedevisinalrat Dr. Gerbis, Berlin; Chefarzt Dr. Koch, Gelsenkirchen-Buer; Priv.-Doz. Dr. Schmidt-Kehl, Würzburg. Verlag J. Springer, Berlin 1930. RM. 4,20.