

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 11. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 121—127. — 3. November

---

## OTTO SCHMIDT

8. 9. 1874 – 17. 5. 1943

Am 17. Mai 1943 verschied der im Ruhestand lebende Direktor der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen/Rh., Dr. Dr. h. c. Franz Otto Edmund Schmidt.

Otto Schmidt wurde am 8. September 1874 zu Köln/Rh. als Sohn des Kaufmanns Emil Schmidt und dessen Gemahlin Fanny geb. Bodewig geboren. Nach Besuch des humanistischen Gymnasiums in Köln/Rh. studierte er an den Universitäten Bonn und Zürich und promovierte im Jahre 1898 an der Universität Bonn. Nach kurzer Assistentenzeit in Zürich und praktischer Tätigkeit bei einer Schweizer Firma wurde er 1901 Assistent von Anschütz in Bonn, wo er sich dann für organische und physikalische Chemie habilitierte. Im Jahre 1907 wurde er von der damaligen Badischen Anilin- und Sodafabrik als Chemiker eingestellt. Den ersten Weltkrieg machte er von Anfang bis zum Ende, zuletzt als Rittmeister bei einem AOK, mit. Auf Grund seiner erfolgreichen Arbeiten wurde er im Jahre 1921 Prokurist und im Jahre 1925 Direktor. Nachdem er im Jahre 1932 in den Ruhestand getreten war, arbeitete er noch bis zum Jahre 1938 wissenschaftlich im Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen/Rh. In das Jahr 1931 fällt seine zweite Habilitation, diesmal an der Technischen Hochschule Darmstadt.

Die Doktordissertation von Schmidt klärte „die Konstitution der Einwirkungsprodukte von Diazoverbindungen auf primäre Nitrokörper“ auf und beschäftigt sich mit stereoisomeren Hydrazone<sup>1)</sup>. Nach erfolgter Promotion arbeitete er als Assistent von Anschütz über Konstitutionsprobleme der Acetantranilsäure und des Anthranils sowie physikalisch-chemisch über organische Säureamide<sup>2)</sup>. Nach seiner Habilitation in Bonn las er über organische Stickstoffverbindungen, Polarimetrie und Refraktometrie, Konstitutionsermittlung organischer Körper mit Hilfe von chemischen und physikalischen Methoden sowie über die Verwertung des Luftstickstoffs. Als Dozent veröffentlichte er mehrere Arbeiten, u. a. eine Abhandlung über den *N*-Methyl-aminobenzaldehyd und Beiträge zur Spektrometrie des Stickstoffs<sup>3)</sup>.

In diese Zeit fällt seine erste Fühlungnahme mit der BASF, die 1904 zu einem Mitarbeitervertrag führte. Hier klärte er zunächst das Walkgelb O von

<sup>1)</sup> Vergl. a. B. **34**, 574 [1901].

<sup>2)</sup> B. **36**, 2459 [1903].

<sup>3)</sup> Ztschr. physik. Chem. **58**, 513 [1907].

Casella & Co. mit so gutem Erfolg auf, daß er hierauf ein allgemeines Verfahren zur Konstitutionsaufklärung von Azofarbstoffen gründen konnte<sup>4)</sup>. Er untersuchte ferner die Ausbeuteverhältnisse bei der Darstellung von Campher aus Terpentinöl sowie die Darstellung von Phenylsulfid und Phenyl-disulfidverbindungen<sup>5)</sup>. Die interessante Salpetersäureoxydation von Azofarbstoffen, die sich zur Konstitutionsermittlung unbekannter Azofarbstoffe anwenden ließ, fand so großes Interesse, daß die Werksleitung Schmidt ab 1. März 1907 als Chemiker anstellte. Hier beschäftigte er sich zunächst mit Diketohydrinden- und anderen Farbstoffen. Später untersuchte er die Dehydrierung des Borneols zum Campher. Hiermit beginnen seine katalytischen Arbeiten, die besonders auf dem Gebiet der Hydrierung sich als bahnbrechend erweisen sollten. Als außerordentlich fortschrittlicher Mann griff er sofort die Arbeiten Sabatiers auf. Die erste dieser technisch höchst wertvollen Arbeiten betraf die Hydrierung des Phenols zum Cyclohexanol und der Kresole zu den isomeren Methylcyclohexanolen<sup>6)</sup>. Das Cyclohexanol bzw. die Methylcyclohexanole sollten als Ersatz des bisher in der Lösungsmittelchemie fast ausschließlich verwendeten Amylalkohols bzw. das Cyclohexylacetat als Austausch für Amylacetat dienen. Weiterhin wurde das Cyclohexanol zum Cyclohexanon dehydriert<sup>7)</sup> und aus den Methylcyclohexanolen wurden die Methylcyclohexanone<sup>8)</sup> gewonnen, wodurch wieder zwei wichtige Lösungsmittel großtechnisch zugänglich geworden waren. Die nächste wichtige Arbeit betraf eine Verwendung des Cyclohexanons, das sich in alkalischem Medium leicht zu einem äußerst wertvollen Harz kondensieren ließ, das noch heute als Kunstharz Weltruf besitzt<sup>9)</sup>.

Sodann wandte sich Schmidt einem Verfahren zu, das sehr schnell trotz vieler Schwierigkeiten in den großtechnischen Maßstab übertragen wurde, nämlich der Hydrierung des Nitrobenzols zum Anilin<sup>10)</sup>. Nur wer das alte schwerfällige und nicht sehr saubere Verfahren der Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin mit Eisen und Salzsäure gekannt hat, vermag den Fortschritt zu ermessen, den hier Otto Schmidt mit seiner nie rastenden Arbeitskraft erzielte. Diese grundlegend neue Technik der katalytischen Hydrierung bewährte sich in der gleichen Weise für die schon erwähnte Reduktion der Phenole zu den entsprechenden Cyclohexanolen. Nachdem Schmidt, der inzwischen auf Grund seiner wertvollen Arbeiten auf dem Gebiet der Hydrierung zum Direktor ernannt worden war (1925), die Hydrierung aromatischer Körper auf das glücklichste durchgeführt hatte, wandte er sich auch der Hydrierung aliphatischer Verbindungen zu, wobei besonders seine Arbeiten über die spaltende Hydrierung des Zuckers zu Glykolen wie Propylenglykolen und Äthylenglykol zu erwähnen sind<sup>11)</sup>. Auch an der Methanolsynthese hat er erheblichen Anteil<sup>12)</sup>. Eine weitere katalytische Arbeit betraf die Oxydation des Anthracens, die zur Grundlage einer großen Fabrikation wurde<sup>13)</sup>. O. Schmidt arbeitete als einer der ersten über die katalytische Hydrierung von Fettsäuren, und es gelang ihm, die später für die Textilchemie so wertvollen höhermolekularen Alkohole herzustellen<sup>14)</sup>.

<sup>4)</sup> B. 38, 3201 [1905].      <sup>5)</sup> B. 39, 611, 2413 [1906]; 40, 965 [1907].

<sup>6)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 352439.    <sup>7)</sup> Engl. Pat. 21367 (1912).    <sup>8)</sup> Engl. Pat. 21367 (1912) und Dtsch. Reichs-Pat. 352439.    <sup>9)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 337993 u. a.

<sup>10)</sup> Dtsch. Reichs Pat. 263396.    <sup>11)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 524101 u. a.

<sup>12)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 565880, 600677, 608361 u. a.    <sup>13)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 408184 u. a.

<sup>14)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 573604 u. a.

Auch die reine organische Chemie kam bei den Arbeiten von Schmidt nicht zu kurz. In jener Zeit griff er die Arbeiten von Stiasny auf, der durch Sulfierung von Phenolaldehydharzen wasserlösliche Stoffe mit gerbenden Eigenschaften erhalten hatte<sup>15)</sup>. Durch Ersatz des teuren Phenols durch die billigeren Kresole wurde von ihm das bekannte Neradol D geschaffen, wohl der älteste synthetische Gerbstoff. Später wurde Kresol durch Naphthalin ersetzt und das Neradol ND erhalten. Weitere Gerbstoffe mit ganz ausgezeichneten Eigenschaften erhielt Schmidt durch Umsetzung von Zucker mit Resorcin<sup>16)</sup>. Ferner beschäftigte er sich mit der Herstellung und Polymerisation des Butadiens und erhielt schon im Jahre 1928 brauchbare Butadienpolymerisate<sup>17)</sup>. Diese Arbeiten sollten später für die Polymerisation des Butadiens, nachdem sehr günstige Wege zur Herstellung dieses Diolefins gefunden waren, ein erhebliches Interesse erlangen.

Die genannten Arbeiten, die teilweise von höchster technischer Bedeutung waren, füllten jedoch die Freude an der Lehrtätigkeit und den Forscherdrang von Otto Schmidt nicht aus. Im Jahre 1931 habilitierte er sich in Darmstadt. Seine Antrittsvorlesung behandelte die „Entwicklung der organisch-chemischen Großindustrie in Deutschland nach dem Kriege“. Neben seiner Lehrtätigkeit als Dozent führte er nach seiner im Jahre 1932 erfolgten Pensionierung noch zahlreiche weitere wissenschaftliche Untersuchungen insbesondere auf dem Gebiete der chemischen Physik aus, die für die Entwicklung unserer Wissenschaft erhebliche Bedeutung erlangt haben. Seine letzten Arbeiten beschäftigten sich mit der Auffindung quantitativer Zusammenhänge zwischen physikalischen Vorgängen und physiologischen bzw. pathologischen Prozessen. Ihnen dürfte großes Interesse — insbesondere für die Probleme der Nervenphysiologie — zukommen.

Ausgehend von seinen katalytischen Arbeiten gelang es ihm, eine allgemein anerkannte Theorie über den Mechanismus der Hydrierung mit Metallkatalysatoren aufzustellen<sup>18)</sup>. Er konnte zeigen, daß bei den typischen Hydrierungskatalysatoren (Co, Mn, Re, Fe, Cr, Ni, Pt, Pd, Cu), den Lückenelementen mit großer Elektronenaustrittsarbeit und kleinen Atomvolumina, die Aktivierung des Wasserstoffs ein Vorgang in der metallischen Lösung und keine Oberflächenreaktion ist. In der metallischen Lösung treten hierbei positive Wasserstoff-Ionen auf, wobei die Ionisationsarbeit am Wasserstoff durch die Solvatationsenergie geliefert wird. Dagegen verläuft die Hydrierung durch Alkali- oder Erdalkalimetalle mit ihrer kleinen Elektronenaustrittsarbeit und großen Atomvolumina über das negative Wasserstoff-Ion an der Oberfläche. In diese Zeit fallen auch Untersuchungen über die Beständigkeit von organischen Verbindungen im Gas- oder Dampfstrom gegenüber Stößen von K-Ionen<sup>19)</sup>.

Diese Arbeiten, die mit den Bindungsenergien der Atome und der Adsorption der Moleküle an der Katalysatoroberfläche zu tun hatten, führten

<sup>15)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 262558 (Stiasny).

<sup>16)</sup> Unveröffentlicht. <sup>17)</sup> Franz. Pat. 686934 u. viele andere.

<sup>18)</sup> Zusammenfassender Bericht in B. **68**, 1098 [1935]; vergl. ferner Ztschr. physik. Chem. **118**, 193 [1925]; **133**, 263 [1928]; **152**, 269 [1931]; **159**, 337 [1932]; **165**, 133 209 [1933]; **176**, 237 [1936]; Ztschr. Elektrochem. **39**, 824 [1933]; Chem. Reviews **12** 363 [1933].

<sup>19)</sup> Vergl. z. B. B. **67**, 1145 [1934]; Ztschr. Elektrochem. **40**, 498 [1934]; Ann. Physik [5] **21**, 241 [1934]; [5] **25**, 92 [1936].

Schmidt im Laufe seiner weiteren Arbeiten zu der Beschäftigung mit der Atomphysik, die damals einen besonderen Auftrieb durch die junge Quantenmechanik erhalten hatte.

Seine nächsten Arbeiten galten vor allem der von ihm aufgefundenen sogenannten Doppelbindungsregel, die besagt, daß die doppelte Kohlenstoffbindung die unmittelbar neben ihr liegende einfache C—C-Bindung verstärkt und die darauffolgende einfache C—C-Bindung schwächt<sup>20)</sup>.

Sie beherrscht z. B. den Crackprozeß<sup>21)</sup>, die Zuckerspaltung<sup>21a)</sup>, die Spaltung in der Hexaphenyläthanreihe<sup>22)</sup>, die Bildung von Vitamin A<sup>23)</sup>, von Vitamin D<sup>24)</sup> sowie wahrscheinlich die Veränderungen in der Eiweißkette beim Krebsprozeß<sup>25)</sup>.

Es gelang Schmidt, eine quantentheoretische Erklärung dieser wichtigen Gesetzmäßigkeit zu finden<sup>26)</sup>. Er konnte zeigen, daß sie auf der Wechselwirkung zwischen nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen, den B-Elektronen, und den in einfachen Bindungen unterzubringenden, den A-Elektronen, beruht, wobei als Wechselwirkung die Summe der Integrale verstanden wird, die die klassische (Coulombsche) Wechselwirkung der Valenzelektronen und ihre nichtklassische, auf Interferenz und Spineinfluß beruhende Austauschwirkung bilden, wobei letztere von besonderer Bedeutung ist.

Es folgt insbesondere, daß parallele Spins Abstoßung, antiparallele Anziehung bedeuten. Da in den meisten Fällen der Einfluß des Spins entscheidend ist, folgt hieraus leicht, daß die neben der Störstelle stehende einfache Bindung verstärkt, die darauffolgende geschwächt ist. Von besonderer Bedeutung ist immer diejenige Konfiguration, bei der die Spins der entkoppelten Elektronen alternieren.

Dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung setzt sich mit abnehmender Intensität durch die Molekel fort. An den schwachen Bindungen finden die Veränderungen, wie Platzwechsel, Sprengung usw., statt. Die Störstelle bildet somit ein ungekoppeltes Valenzelektron, das in Radikalen schon im Grundzustand vorhanden ist, bei den mehrfachen Bindungen aber erst durch Anregung entsteht.

Diese Überlegung, die sich als sehr fruchtbar erwies, beschäftigte Schmidt aber nicht allein. In jener Zeit entstanden Abhandlungen über die inneren Energieverhältnisse bei carbocyclischen Substanzen<sup>27)</sup>, von denen insbesondere eine Untersuchung über die Beständigkeit und Reaktivität cyclischer Polyolefine (CH=CH)<sub>n</sub> zu erwähnen ist, aus der hervorgeht, daß Cyclobutadien nicht existenzfähig ist, während z. B. das Cyclododekahexaen existieren müßte<sup>28)</sup>.

<sup>20)</sup> Vergl. insbesondere B. **69**, 1855 [1936]. <sup>21)</sup> Ztschr. Elektrochem. **39**, 969 [1933].

<sup>21a)</sup> B. **68**, 60 [1935]. <sup>22)</sup> B. **68**, 795 [1935]. <sup>23)</sup> B. **68**, 1658 [1935].

<sup>24)</sup> Vergl. hierzu Lettré, Angew. Chem. **48**, 152 [1935]; A. **511**, 280 [1935].

<sup>25)</sup> Naturwiss. **29**, 146 [1941]; ferner Il meccanismo d'azione delle sostanze organiche cancerogene, Milano, 1941; vergl. a. Fußn. 29.

<sup>26)</sup> Vergl. Fußn. 20; ferner Ztschr. Elektrochem. **40**, 211 [1934]; **42**, 175 [1936]; **43**, 853 [1937]; Chem. Reviews **17**, 137 [1935].

<sup>27)</sup> B. **67**, 1870 [1934]; **68**, 356, 552, 553, 1026 [1935]; Ztschr. Elektrochem. **40**, 765 [1934]. (Die anderen Abhandlungen dieser Reihe sind bereits unter Fußn. 21—24 erwähnt, vergl. ferner Fußn. 28.)

<sup>28)</sup> B. **67**, 2078 [1934].

Einige Zeit später führte er mit Erfolg das Kastenmodell in die Theorie der organischen Verbindungen ein<sup>29)</sup>. Unter einem „Kasten“ versteht Schmidt im Sinne von Rayleigh einen durch Potentialwände abgeschlossenen Raum. Die Wände des Raumes werden z. B. durch die lokalisierten Haufen der Valenzelektronen einfacher Bindungen, also der A-Elektronen, gebildet, denen wegen des Nullpunktdruckes eine gewisse Undurchdringlichkeit zukommt. Die ersten Arbeiten in dieser Richtung beschäftigten sich mit dem Benzol<sup>30)</sup>. Spätere Untersuchungen waren der Dichteverteilung und Nullpunktsenergie der Leitungselektronen des Graphits<sup>31)</sup> sowie der B-Elektronen der Aromaten<sup>32)</sup> gewidmet. Die Verschiebungen in den Absorptionsspektren einkerniger Aromaten<sup>33)</sup> lassen sich ebenfalls auf Grund der Annahme des Kastenmodells in einfacher Weise als durch intramolekulare Verhältnisse bedingte „innere Rotverschiebung“, die mit der Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste verknüpft ist, deuten.

Eine Zusammenstellung aller gewonnenen Ergebnisse findet sich schließlich in einer schönen Arbeit<sup>34)</sup>, in der die Wechselwirkung locker gebundener Valenzelektronen und die Spaltungs- (Doppelbindungs-) Regel behandelt wird.

Die letzten Arbeiten von Otto Schmidt (1942 bis Frühjahr 1943) beschäftigten sich mit dem Zusammenhang der Elektronenverteilung bzw. Elektronendichte komplizierter polynuclearer Kohlenwasserstoffe und ihrem carcinogenen Charakter, wobei interessante Ergebnisse erhalten wurden<sup>35)</sup> sowie einer Theorie der Nervenleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette<sup>36)</sup>, die vom physikalisch-chemischen Standpunkt sehr einleuchtend erscheint und eine überraschende Brücke zwischen Physiologie und Physik schlägt.

Es ist nur selbstverständlich, daß einem so vielseitigen Forscher auch die wohlverdienten äußeren Ehrungen nicht versagt blieben. So wurde ihm für seine Arbeiten auf dem Gebiete der katalytischen Hydrierung im Jahre 1925 die Würde eines Dr.-Ing. e. h. der Technischen Hochschule Karlsruhe verliehen.

Auf zahlreichen größeren und kleineren Reisen, von denen eine im Jahre 1931 nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika führte, lernte er alle führenden Forscher des In- und Auslandes kennen und stand mit vielen in regem Gedankenaustausch. Besonders vielseitig waren wohl die Anregungen und Gespräche, die er mit E. Hückel in Stuttgart und in Pasadena mit Linus Pauling hatte. So arbeitete O. Schmidt bis in seine letzten Lebensjahre mit nimmermüdem Geist an der Erweiterung unserer Erkenntnisse über den Aufbau der Materie.

*O. Hecht.*

<sup>29)</sup> Naturwiss. **26**, 444 [1938]; ferner Ztschr. Elektrochem. **43**, 238 [1937]; Ztschr. physik. Chem. [B] **39**, 59 [1938]; **42**, 83 [1939]; **44**, 185 [1939]; **44**, 194 [1939]; **47**, 1 [1940].

<sup>30)</sup> Vergl. Ztschr. physikal. Chem. [B] **39**, 59 [1938].

<sup>31)</sup> Physik. Ztschr. **42**, 36 [1941].

<sup>32)</sup> Physik. Ztschr. **42**, 307 [1941].

<sup>33)</sup> B. **74**, 987 [1941].

<sup>34)</sup> Physik. Ztschr. **43**, 73 [1942].

<sup>35)</sup> Vergl. insbesondere Fußn. 25 und 29.

<sup>36)</sup> Naturwiss. **30**, 644 [1942]; Physik. Ztschr. **44**, 139 [1943].