

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 25—32

Aufsatzebl

27. Januar 1920

Zu Bernhard Rathkes 80. Geburtstag.

Von Prof. KARL SCHAUM, Gießen.

Am 20. Januar vollendete Bernhard Rathke sein 80. Lebensjahr; er wurde in Königsberg als Sohn des dortigen Zoologieprofessors M. H. Rathke geboren, studierte in seiner Vaterstadt, später unter Bunsen in Heidelberg, promovierte 1865 in Königsberg, wurde 1869 Privatdozent in Halle, 1873 Lehrer an der höheren Gewerbeschule in Cassel, 1876 Extraordinarius in Halle, siedelte 1882 in gleicher Eigenschaft nach Marburg über und wirkte dort, wo er 1900 zum ordentlichen Honorarprofessor ernannt wurde, lange Jahre, bis Gesundheitsrücksichten ihn zum Rücktritt von der Lehrtätigkeit zwangen. Vor etwa einem Dutzend Jahren verlegte er seinen Wohnsitz nach Meran, sah sich aber während des Krieges durch die dort herrschenden ungünstigen Verhältnisse gezwungen, nach Bad Reichenhall überzusiedeln.

Rathkes Arbeiten behandeln vornehmlich anorganische und organische Verbindungen des Schwefels, Derivate des Harnstoffes und Cyanverbindungen; ferner das Selen, das Ferromangan, die Kriterien der Molekularverbindungen u. a. Durch seine grundlegende Untersuchung über die Reaktion $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ brachte er den ersten experimentellen Gegenbeweis gegen das von Horstmann schon auf theoretischer Grundlage widerlegte Thomsen-

Berthelotsche Prinzip, nach dem jede chemische Umsetzung zur Bildung derjenigen Stoffe führen soll, welche die größte Wärmemenge entwickeln.

Rathke war einer der ersten Hochschullehrer, die dem physikalisch-chemischen Unterrichtsstoff, besonders der chemischen Thermodynamik, durch regelmäßige Vorlesungen gerecht wurden; sein Programm war aber ein sehr vielseitiges: er las außerdem noch über Spezialgebiete der organischen Chemie und der Technologie, auch der physikalischen, wie z. B. über Heizung, Gas- und Wasserversorgung. Seine Schüler werden sich der klaren und anregenden Darstellungen gern erinnern und der überaus gütigen, von idealster Gesinnung erfüllten Persönlichkeit Rathkes in Dankbarkeit gedenken; und allen denen, die öfter in dem trauten, von feinstem Kunstverständnis des Rathkeschen Ehepaars zeugenden Heime weilen durften, werden die schönen, Geist und Gemüt in gleichem Maße befruchtenden Stunden unvergänglich bleiben. Möge dem Jubilar und seiner treusorgenden Gemahlin noch eine lange Reihe von frohen Jahren beschieden sein, die sie die Ungunst der jüngsten traurigen Zeiten einigermaßen verwinden lassen!

[A. 9.]

Die Bedeutung der Absorptionsspektralanalyse für die Erforschung der Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von KONR. SCHAEFER, Leipzig.

Vortrag auf der Hauptversammlung zu Würzburg in der Fachgruppe für
anorganische Chemie.

(Eingeg. 10./11. 1919.)

Obwohl schon in früherer Zeit zahlreiche Untersuchungen über die Absorptionsspektren anorganischer Verbindungen ausgeführt wurden, waren die Bestrebungen, diese Messungen für die Bearbeitung bestimmter Probleme der anorganischen Chemie zu verwerten, wenig erfolgreich, und nur vereinzelt gelang es, mit Hilfe optischer Daten Konstitutionsfragen zu lösen oder die Lage chemischer Gleichgewichte zu bestimmen. Der Grund für diesen Mißerfolg ist darin zu suchen, daß man bei der Unkenntnis des Schwingungsmechanismus, der die Lichtabsorption bewirkt, nicht in der Lage war, die Veränderlichkeit der Spektren auf eindeutige Ursachen zurückzuführen.

Eine mehr physikalische Richtung¹⁾ nahm unter Bezugnahme auf die Ergebnisse, die beim Studium der Emissionspektren gewonnen waren, Ursachen vorwiegend physikalischer Art an (Einfluß des Dielektrikums, des Brechungs- und Dispersionsvermögens des Lösungsmittels; Kundtsche Regel).

Die chemische Richtung suchte und fand für jede spektrale Verschiebung eine chemische Ursache, ohne daß es ihr jedoch einwandfrei gelang, den inneren Zusammenhang zwischen optischen und chemischen Phänomenen aufzuklären. Infolgedessen war es möglich, daß z. B. Anhänger wie Gegner²⁾ der Dissoziations- und der Solvattheorie optische Messungen zugunsten ihrer Anschauungen anführen konnten.

Daß chemisch-konstitutive Änderungen optisch wirksam sind, hat wohl nie einem Zweifel unterlegen. Die Frage war nur, ob physikalische Momente auch dann einen erheblichen optischen Einfluß auszuüben vermögen, wenn eine chemische Änderung des absorbierenden Stoffes ausgeschlossen ist.

Eine Klärung konnte nur durch eine systematische optische Untersuchung solcher Stoffe herbeigeführt werden, die bei gut charakterisiertem Absorptionstypus chemisch möglichst beständig

sind und Messungen unter recht verschiedenartigen äußeren Bedingungen gestatten. Sobald es gelang, Stoffe zu finden, die z. B. in festem und geschmolzenem Zustande sowie in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen optisch konstant bleiben³⁾, war zum mindesten ein Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür erbracht, daß den oben angeführten physikalischen Momenten höchstens eine untergeordnete Bedeutung beizumessen ist, und daß vielmehr alle spektralen Verschiebungen auf chemische Vorgänge zurückzuführen sind.

Messungen, die auf Grund dieser Fragestellung vom Vortragenden⁴⁾ an Alkalinitraten, von A. Hantzsch⁵⁾ an Verbindungen wie Na_2PtCl_6 , $KMnO_4$ (vgl. auch S. 27) ausgeführt worden sind, bilden die Stütze für die besonders von A. Hantzsch nachdrücklich vertretene „chemische Theorie der Farbe“ und beweisen, daß wir berechtigt sind, bei jeder spektralen Verschiebung nach dem chemischen Vorgang zu fragen, der dieser Änderung zugrunde liegt.

Voraussetzung für einen tieferen Einblick in den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution ist die Ausdehnung der Messungen auf ein möglichst weites Spektralgebiet; die Untersuchung soll sich nicht nur auf das sichtbare Spektrum, sondern auch auf das Ultraviolet erstrecken, da viele Stoffe gerade im kurzwelligen Gebiet eine sehr charakteristische Absorption ausüben.

Die meisten älteren optischen Arbeiten sind leider aus dem Grunde wenig oder gar nicht brauchbar, weil sie sich auf eine Bestimmung der Absorptionsgrenzen beschränken und über die Stärke der Absorption, wenn überhaupt, so doch höchstens sehr subjektive Angaben machen.

Es ist aber zu einer vollständigen optischen Charakterisierung eines Stoffes erforderlich, für eine große Zahl von gleichmäßig über

¹⁾ K. Kayser, Spektroskopie Bd. III, Kap. 2.
²⁾ Desgl. S. 118—128.
³⁾ Ein Stoff von absolut optischer Konstanz ist noch nicht gefunden worden. Selbst wenn Änderungen der Konzentration optisch völlig wirkungslos bleiben, scheint der Temperatur stets ein wenn auch kleiner Einfluß zuzukommen, und zwar tritt meist mit der Erwärmung eine Verschiebung nach längeren Wellen ein. Beim $KMnO_4$ stellte z. B. Vortragender fest, daß eine Erwärmung von 15° auf 60° die Streifen um etwa 2—3 $\mu\mu$ nach Rot verschiebt. Ob es sich hier um einen „reinen“ Temperatureffekt oder um geringfügige chemische Änderungen, etwa des Solvatationszustandes handelt, kann kaum entschieden werden.

⁴⁾ Z. wiss. Photogr. 8, 212; 17, 193.⁵⁾ Ber. 41, 1216, 4328; Z. physik. Chem. 63, 387; Z. f. Elektrochem. 18, 470.