

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 133—140

Aufsatzteil

1. Juni 1920

## Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung.

Von WALTER PETERS, Charlottenburg.

(Vortrag, gehalten in der Sitzung des Märkischen Bezirksvereins zu Berlin, am 21. Januar 1920.)

(Eingeg. 9./2. 1920.)

Die Lehre von den Atomen ist bereits 2400 Jahre alt; denn sie wurde von zwei Philosophen des hochbegabten Griechenvolkes, Leukipp und Demokrit, im 5. vorchristlichen Jahrhundert begründet. Deren Atome waren unerschaffen und unzerstörbar, unveränderlich, ausgedehnt, aber unteilbar (atomos), qualitativ gleichartig, aber nach Gestalt, Größe und Gewicht verschieden. Diese Lehre wurde 100 Jahre später von Epikur weiter ausgebaut, geriet aber im Mittelalter in Vergessenheit. Denn damals hinderte die Kirche die Philosophie und die Naturwissenschaften an der weiteren Entwicklung. Der „unsterbliche Geist“ hielt es damals für unter seiner Würde, sich mit der „plumpen, vergänglichen Materie“ zu befassen. Schließlich überstrahlte Aristoteles alle anderen Philosophen des Altertums in den Augen der Gelehrten des Mittelalters; sagte doch Thomas von Aquino von ihm: Praecursor Christi in rebus naturalibus sicut Johannes Baptista in rebus divinis. Am Beginn der Neuzeit befruchtete die Renaissance die Wissenschaften mit antikem Geiste. Gleichzeitig nahm die Reformation ihnen die kirchlichen Fesseln ab. Bald darauf erwachte auch die Atomistik aus ihrem mehr als tausendjährigen Schlafe. Im 17. Jahrhundert paßten Sennert und Gassendi sie den veränderten Verhältnissen an. Der Atomtheorie erstanden jedoch zwei Gegnerinnen: Die Kontinuums- und die Energetik. Nach ersterer sollte der Weltenraum kontinuierlich ohne Lücken mit Materie erfüllt sein, und es keinen leeren Raum geben. Diese Ansicht ist aber mit den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen unverträglich; nach deren Entdeckung ließ man sie fallen. Nach der Dynamistik oder Energetik soll die Welt aus Kraftpunkten oder Energiezentren bestehen und auf unsere Sinne nur den Eindruck der Materie machen. Ein energetisches System, das Wilhelm Ostwald vor 25 Jahren aufgestellt und in dem berühmten Vortrage: „Zur Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus“, ankündigte, mußte schließlich vom eigenen Vater verleugnet werden. Denn die eigentümlichen Bewegungen, die kleine, in einer Flüssigkeit suspendierte Teilchen ausführen, folgen in Gleichungen ausdrückbaren Gesetzen, die Einstein und Smoluchowski unabhängig voneinander auf molekular-theoretischem Wege gefunden haben und durch die Experimente des The Svedberg bestätigt wurden. Mit der Existenz der Moleküle ist aber auch jene der Atome bewiesen. Über beide Rivalinnen hat also die Atomtheorie triumphiert.

Nun erhebt sich eine weitere Frage: Ist das Atom selbst einfach und unteilbar, oder läßt es sich wie das Molekül noch weiter zerlegen? Sind die chemischen Elemente wirkliche Urstoffe oder nicht? Auch diese Frage bejaht man seit Jahrzehnten mit „wahrscheinlich“, seit 15 Jahren mit „gewiß“. Schon im Beginne des 19. Jahrhunderts äußerte Prout die Vermutung, der Wasserstoff sei der Urstoff, aus dessen Verdichtung die Atome aller übrigen Elemente gebildet wären. Diese Hypothese wurde infolge der Entdeckung hinfällig, daß die Atomgewichte der meisten Elemente keine ganzen Multipla des Atomgewichts des Wasserstoffs, sondern gemischte Brüche sind. Diese Annahme hat aber das Verdienst, die Forscher zur genaueren Bestimmung der Atomgewichte angespornt zu haben.

Daß die Atome nicht die letzten Bausteine der materiellen Welt sind, dafür sprechen 1. die Regel der Triaden, 2. die Doppelnatur des Thalliums und des Jodoniums, 3. die Analogie zwischen den einfachen Alkalimetallen und dem zusammengesetzten Ammonium, 4. die vielen Linien im Spektrum fast jedes elementaren Gases oder Metall dampfes.

Betrachten wir zunächst das Gesetz der chemischen Dreieinheiten oder Triaden. Als Beispiel wähle ich drei Alkalimetalle, die in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten einander ähneln. Lithium, Natrium, Kalium. Deren Atomgewichte sind 7, 23, 39. Die Differenz zwischen 7 und 23 ist 16, jene zwischen 23 und 39 ebenfalls 16. Das Gewicht des Natriumatoms ist also das arithmetische Mittel von den Gewichten des Lithium- und Kaliumatoms. Das Verhalten des Natriums entspricht seinem Atomgewichte, denn es hält die Mitte zwischen jenem des Lithiums und Kaliums inne. Unwillkürlich drängt sich bei dieser Betrachtung

der Gedanke auf, daß das Natriumatom nichts anderes als ein Lithiumatom sei, welchem ein unbekanntes Etwas vom Gewichte 16 hinzugefügt sei, und durch Wiederholung dieser Operation das Kaliumatom entstehe. Wir erblicken dieselbe Erscheinung bei anderen Triaden:

A 40	Kr 83	X 130	K 39	Rb 85½	Cs 133	Ca 40	Sr 87½	Ba 137½
43	47		46½	47½		47½	50	
P 31	As 75	Sb 120	S 32	Se 79	Te 127½	Cl 35½	Br 80	J 127
44	45		47	48½		44½	47	
Os 191	J(i)r 193	Pt 195						
2	2							

In der organischen Chemie begegnen wir einer ähnlichen Erscheinung, den Homologen. Als Beispiel wähle ich Ameisen-, Essig- und Propionsäure mit den Molekulargewichten 46, 60 und 74. Wieder dieselben Beziehungen wie bei den Atomgewichten der Elemente einer Triade:

$$60 = 46 + (1 \times 14); 74 = 46 + (2 \times 14).$$

Die Essigsäure steht nach ihrem gesamten Verhalten wieder zwischen Ameisen- und Propionsäure. Die Ursache der Analogie ist uns hier aber genau bekannt. Die Zahl 14, die als Inkrement hier immer wiederkehrt, ist nichts anderes als die Summe der Gewichte von einem Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatomen, um welche die Homologen in ihrer Zusammensetzung sich voneinander unterscheiden. Also können wir den Analogieschluß machen, daß die drei sogenannten Elemente Lithium, Natrium und Kalium sich ebenso wie die drei organischen Säuren durch bestimmte Zusammensetzungsdifferenzen voneinander unterscheiden, folglich keine wirklichen Urstoffe sind.

Das Thallium spricht auch durch sein chemisches Verhalten gegen die einheitliche Natur der Atome. Ein witziger Chemiker hat einst das Thallium das Metall „Schnabeltier“ genannt. Denn wie das Schnabeltier den Übergang von den Reptilien zu den Säugtieren bildet, so steht das Thallium nach seinem Verhalten in der Mitte zwischen Leicht- und Schwermetallen. Das Thallium ist silberweiß und weich wie Natrium, hat aber das spezifische Gewicht 11,8. Von Wasser wird es nicht angegriffen, oxydiert sich aber sehr rasch. Das Oxyd löst sich in Wasser zu Hydroxyd, dessen Lösung stark alkalisch reagiert und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Das Carbonat ist in Wasser löslich, ist alkalisch und der Soda vergleichlich. Und nun zur Kehrseite der Medaille. Schwefelwasserstoff fällt aus den Thallosalzen ein schwarzes, unlösliches Sulfid. Chlorwasserstoff fällt aus den Thallosalzlösungen einen weißen, käsigen Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist, Bromwasserstoff ebenfalls ein weißes, Jodwasserstoff ein gelbes Salz. Wem fällt hierbei nicht das Silber mit den entsprechenden Salzen ein? Wahrlich eine Zwitternatur, wie sie unter den Metallen einzig dasteht. Nur in der organischen Chemie hat Viktor Meyer ein Radikal entdeckt, das in seinen Verbindungen dieselbe Rolle spielt wie das einwertige Thallium in den seinigen, das Jodonium,  $J(C_2H_5)_2$ . Es ist schon auffällig, daß das elektronegative Jod, mit zwei negativen Phenylgruppen verbunden, die Rolle eines elektropositiven Elementes übernehmen kann. Während Jodoniumhydroxyd und -carbonat in Wasser löslich und alkalisch sind, gleichen die unlöslichen Halogenverbindungen jenen des Thalliums. In noch überraschender Weise tritt diese Analogie in dem Umstand zutage, daß diese Base, ganz wie die Schwermetalle und in vollem Widerstreit zu allen anderen organischen Basen, durch Schwefelammonium als dicker, großflockiger Niederschlag gefällt wird. Die Analogie mit den Alkalien einerseits, mit den Schwermetallen andererseits, die uns seinerzeit bei der Auffindung des Thalliums überraschte, findet sich sonach bis in alle Einzelheiten beim Jodonium wieder, das sein Entdecker daher als ein zusammengesetztes Thallium bezeichnet hat.

Ein anderes zusammengesetztes Metall — es sei dieser Ausdruck für ein Radikal, das in seinen Verbindungen die Rolle eines Metalls übernimmt, gestattet — ist schon viel länger bekannt, das Ammonium. Dasselbe erfreut sich nur in Ammonium-Amalgam nach der elektrolytischen Abscheidung eines kurzen Daseins, bildet aber

eine Base und Salze, die in ihrem ganzen Verhalten den Alkalibasen und -salzen ungemein ähneln. Die Wasserstoffatome im Ammonium können durch aliphatische, aber nicht durch aromatische Radikale, sogenannte Alkyle, vertreten werden. So erhalten wir  $N(CH_3)_4$  und  $N(C_2H_5)_4$ . An Stelle des Stickstoffs kann ein anderes Element der 5. Gruppe treten, so gelangen wir zu den Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumverbindungen, ja selbst der Schwefel kann, mit drei Alkylen verbunden, die Rolle eines Alkalimetalls aufnehmen und so die Sulfoniumbasen bilden:  $S(C_2H_5)_3OH$ . Alle diese Basen hat A. W. Hoffman um die Jahrhundertmitte herum entdeckt. Ihre Entdeckung bestärkte die Chemiker in der Vermutung, daß die Kluft zwischen elementaren und zusammengesetzten Metallen nicht unüberbrückbar sein kann.

Jetzt komme ich zu dem letzten, aber sichersten Beweise für den komplizierten Bau der Atome, den ich der Optik entnehme. Wohnt den chemischen Argumenten als Analogieschlüssen nur Wahrscheinlichkeitswert inne, so verleiht der optische Beweis der Theorie vom zusammengesetzten Atom Gewißheit. Wenn man ein Metall oder sein Salz im Bunsenbrenner verdampft oder ein elementares Gas durch Hindurchsenden eines galvanischen Stromes zum Leuchten bringt, so erhält man fast immer ein Spektrum von mehreren Linien. Jede Spektrallinie aber muß von der Schwingung eines Atomteils herrühren, denn das Atom kann unmöglich gleichzeitig verschiedenartige Schwingungen ausführen, ebensowenig wie ein Mensch gleichzeitig nach verschiedenen Richtungen gehen kann. Man muß aus dem Vorhandensein der komplizierten Spektren mit logischer Notwendigkeit schließen, daß die Atome nicht einfach von Masse erfüllte Räume sind, sondern daß sie aus Partikeln bestehen, welche periodische Bewegungen verschiedener Art ausführen. Man hat früher diesen Beweis durch die Annahme zu entkräften gesucht, daß das Atom Schwingungen wie eine Saite vollführe, die nicht nur einen Grundton, sondern auch Obertöne von sich gibt. In diesem Falle müßten aber die einzelnen Linien eines Beugungsspektrums alle die gleichen Abstände voneinander haben. Der Augenschein lehrt aber, das strikte Gegenteil. Man hat auch versucht, die verschiedenen Spektrallinien eines Elements durch die Annahme zu erklären, daß die emittierenden Stoffe in der Flamme Molekularkomplexe von verschiedenem Grade der Verdichtung bilden. Diese Hypothese wurde durch Bestimmung von Molekulargewichten hinfällig.

Eine Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der Linien eines Spektrums wurde zuerst beim Wasserstoff durch den Schweizer Balmer auf empirischem Wege entdeckt. Er rechnete einfach so lange, bis er auf die richtige Gleichung kam. Wenn unter  $m$  eine der Zahlen von 3 bis 31 verstanden wird, so ist die Wellenlänge  $\lambda$  der zugehörigen Wasserstofflinie in Angströmeinheiten bestimmt durch:  $\lambda = 3646,13 \frac{m^2}{m^2 - 2^2}$ .

Das Wasserstoffspektrum besteht nämlich aus 5 Linien im Sichtbaren  $H_\alpha$  bis  $H_\epsilon$  und 24 Linien im Ultraviolett. Ist uns die Wellenlänge von  $H_\alpha$  bekannt, so setzt uns die Balmer'sche Gleichung in den Stand, daraus die Wellenlänge von  $H_\epsilon$  zu berechnen:  $\lambda$  von  $H_\alpha$  läßt sich darstellen durch  $3646,13 \times \frac{3^2}{3^2 - 2^2} = 3646,13 \times \frac{9}{5} = 6563,3$ , also ist  $\lambda$  von  $H_\epsilon = 3646,13 \times \frac{31^2}{31^2 - 2^2} = 3646,13 \times \frac{961}{961 - 4} = 3970$ . Alle Linien, die sich einem solchen Gesetze unterordnen, bilden eine Serie. Also gibt der Wasserstoff ein Serienspektrum. Bei anderen Elementen hat man auch Serien entdeckt, doch kommt dort die Zahl  $n$  nicht wie bei Wasserstoff im Quadrat, sondern in einer weniger einfachen Kombination vor. Hierbei hat sich gezeigt, daß alle Linien, die zu einer und derselben Serie gehören, auch gleiches Aussehen haben. Man unterscheidet häufig mehrere verschiedene Serien in den Spektren von Elementen. Die Linien der einen Serie sind durchweg scharf begrenzt, die der anderen Serie sind nach dem roten Ende hin verwaschen, jene der dritten Serie nach dem violetten Ende hin verwaschen usw.

Bevor ich jedoch das Bohrsche Atommodell vorführe, das die Balmer'sche Formel theoretisch begründet, muß ich auf die Rutherford'sche Theorie des Atomkerns eingehen. Rutherford und Soddy haben nämlich als erste den Zerfall des Radiums in Radium A und He nachgewiesen. In eine Vakuumröhre brachten sie nämlich eine Spur Radium und evakuierten, bis kein Spektrum mehr auftrat. Nach einigen Wochen machte sich das Heliumspektrum in der Röhre bemerkbar. Sie evakuierten wieder, bis es verschwand. Nach einiger Zeit trat das Heliumspektrum wieder auf usw. Also konnte das Helium nur aus dem Radium abgespalten sein. Dies stimmt gut mit der Tatsache überein, daß die vom Radium ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen oder  $\alpha$ -Strahlen aus Partikeln von der spezifischen elektrischen Ladung  $48\,200 \frac{\text{Coulomb}}{\text{Gramm}}$  bestehen, die also von derselben Größenordnung

ist wie die elektrischen Ladungen der Ionen bei der Elektrolyse. Da die spezifische Ladung eines Atoms bei der Elektrolyse gleich 96 494 dividiert durch das Äquivalentgewicht ist, so würde folgen, daß die  $\alpha$ -Teilchen das Äquivalentgewicht rund 2 hätten. Wir kennen aber kein Atom mit dem Gewicht 2. Hierbei wird aber vorausgesetzt, daß das  $\alpha$ -Teilchen nur eine einzige elektrische Elementarladung

trägt, eine Prämisse, die erst geprüft werden mußte und sich dabei als falsch erwiesen hat. Rutherford, der wohl das meiste zur Kenntnis und Erklärung der radioaktiven Erscheinungen beigetragen hat, konnte nachweisen, daß jedes  $\alpha$ -Teilchen zwei elektrische Elementarladungen trägt. Danach hat also das  $\alpha$ -Teilchen das Atomgewicht 4, welches bekanntlich dem Helium zukommt. Also sind die  $\alpha$ -Teilchen, wie sie vom Radium emaniert werden nichts anderes als Heliumatome mit je zwei positiven Elementarladungen.

Nicht nur das Radium, sondern auch Uran Thorium und Aktinium senden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen aus. Und bei allen sind sowohl die  $\beta$ -Strahlen dieselben wie die  $\alpha$ -Strahlen. Alle  $\beta$ -Strahlen bei den verschiedenen Substanzen sind negative Elektronen, wie sie die in der Physik schon länger bekannten Kathodenstrahlen zusammensetzen. Die Identität beider ist dadurch erwiesen worden, daß in beiden Fällen die optische Ladung zu  $1,8 \cdot 10^8 \frac{\text{Coulomb}}{\text{Gramm}}$  ermittelt

wurde, und die Masse eines negativen Elektrons beträgt danach den 1835. Teil der Masse eines Wasserstoffatoms. Und alle  $\alpha$ -Strahlen, bei allen Substanzen, sind doppelt positiv geladene Heliumatome, die sich nur dadurch unterscheiden, daß sie mit verschiedener Geschwindigkeit dahinfliegen und verschiedenen lange Strecken in der Luft zurücklegen, bis sie aufhören, Gase zu ionisieren, die sich also nur durch ihre Reichweite unterscheiden. Daraus aber folgt mit Notwendigkeit, daß die Atome dieser Stoffe (also das Uran, Radium, Thorium und Aktinium und ihre Folgesubstanzen), Heliumatome und negative Elektronen in sich bergen. Bei diesen schwersten Atomen sind also die engeren Bestandteile durch diese Untersuchungen bekannt. Ein Radiumatom ist also auch kein unsterbliches Wesen, wie man früher annahm, sondern ebenso vergänglich wie der Granit der Alpen, der auch nur dem oberflächlichen Beschauer dauerhaft erscheint. Dies ist die Theorie des Atomzerfalls oder die Desaggregationstheorie des genannten amerikanischen Forschers.

Rutherford hat auch eine Theorie vom Atomkern aufgestellt. Was danach ein Atom kennzeichnet, ein Atom von allen anderen unterscheidet, ist also der Kern, d. h. die positive Ladung, die der Kern besitzt. Ein Wasserstoffatom ist gekennzeichnet durch einen Kern mit einer Elementarladung, ein Heliumatom durch einen solchen mit zwei Elementarladungen. Um diese Kerne bewegen sich nun in Kreisen oder Ellipsen negative Elektronen herum, die aber nicht den Kern bilden. Ist kein solches Elektron in der Attraktionssphäre des Wasserstoffatoms, so sprechen wir von einem positiven Wasserstoffatom oder Ion  $H^+$ . Dies ist eben nur der Kern. Ist nur ein negatives Elektron in seinem Anziehungsbereich, so sprechen wir von einem neutralen Wasserstoffatom  $H$ . Ist noch ein zweites negatives Elektron in der Attraktionssphäre, so heißt es: Ein negatives Wasserstoffion  $H^-$ . Ebenso kann man bei Helium unterscheiden doppelt positiv geladene Heliumatome  $He^{++}$ , die nichts anderes sind als die Kerne oder  $\alpha$ -Teilchen der Radiologie. Bei Anlegung des ersten negativen Elektrons entsteht das einfach positiv geladene Heliumatom  $He^+$ , durch ein zweites das neutrale Heliumatom  $He$ , durch ein drittes das einfach negativ geladene Heliumatom  $He^-$ , durch ein viertes das doppelt negativ geladene Heliumatom  $He^{--}$ . Alle diese verschiedenen Stoffe von abweichendem, optischem und elektrischem Verhalten sind aber Helium, weil sie alle durch denselben Kern charakterisiert sind.

In diesem Zusammenhange muß ich auch die Quantentheorie behandeln. Sie ist von dem berühmten hiesigen Physiker Max Planck begründet worden, der dafür mit dem letztjährigen Nobelpreise für Physik ausgezeichnet worden ist. Die Energie, welche von den einzelnen Atomen in Form von Schwingungen ausgegeben wird, verhält sich nicht stetig, nicht gleichmäßig, sondern verändert sich sprunghaft, quantenhaft. Ein Atom kann einen gewissen, kleinsten Betrag von Energie als schwingende, strahlende Energie ausgeben, ein Energiequantum oder zwei oder drei solche Energiequanten, aber nicht  $\frac{3}{4}$  oder  $1\frac{1}{2}$  oder  $2\frac{1}{4}$  Energiequanten, überhaupt keinen Zwischenbetrag zwischen ganzen Zahlen. Die Energiequanten sind aber nicht für jede Art der Schwingungen gleich groß, vielmehr sind sie um so größer, je größer die Schwingungszahl ist. Warum die Atome schwingende Energie nur in einzelnen Quanten ausgeben, wissen wir nicht. Das Auftreten dieser Quanten bei atomistischen Schwingungsvorgängen ist eine aus experimentellen Beobachtungen erschlossene Tatsache, mit der man stets bei solchen Vorgängen rechnen muß.

Im Bohrschen Atommodell spielen diese Energiequanten eine wichtige Rolle. Diese Theorie ist ein Ausbau der Theorie vom Atomkern mittels der Theorie vom Wirkungsquantum. Ein Atom vergleicht nämlich der dänische Forscher Bohr mit einem ganzen Planetensystem. Jedes Atom besitzt danach einen positiven elektrischen Kern von sehr kleinen Dimensionen, einen Kern, der so viel freie positive Elementarladungen trägt, als die Ordnungszahl des betreffenden Elementes anzeigt. Um diesen positiven Kern nun bewegen sich die negativen Elektronen in Kreisen oder Ellipsen ganz ebenso wie die Planeten um die Sonne. Die Kraft, die jedes Elektron zwingt, auf seiner Bahn zu bleiben, die Zentripetalkraft, ist einfach die Coulombsche Anziehung zwischen dem positiv

geladenen Kern und dem negativ geladenen Elektron. Sind außer dem eben betrachteten negativen Elektron noch andere da, so müssen von dieser Anziehungskraft die Abstoßungskräfte zwischen den übrigen negativen Elektronen abgezogen werden. Unter dem Einflusse dieser Attraktion und der ursprünglichen Geschwindigkeit bleibt das Elektron auf seiner Bahn ebenso wie der Mond auf dem Kreise um die Erde oder die Erde auf der Ellipse um die Sonne. Während die Planeten aber ganz verschiedene Abstände von der Sonne haben und in ihren Bahnen ganz verschiedene Geschwindigkeiten zeigen, wobei die Sonnenweiten nicht im Verhältnisse ganzer Zahlen zueinander stehen, ist dies bei den Elektronen, die um den Kern kreisen, nicht der Fall und zwar wegen des Wirkungsquantums. Vielmehr können sie nur in ganz bestimmten Abständen, die durch ganze Zahlen ausdrückbar sind, in Kreis- oder Ellipsenbewegungen um den Kern begriffen sein, und ihre Geschwindigkeiten müssen in diesen Bahnen ganz bestimmte sein.

Nehmen wir den einfachsten Fall, den des Wasserstoffatoms, bei dem nur ein positiver Kern mit der Einheit der Ladung und nur ein negatives Elektron mit derselben negativen Ladung vorhanden sind. Wenn das Elektron sich auf einem Kreise von unbekanntem Radius mit unbekannter Geschwindigkeit bewegt, so bestehen zwischen den beiden unbekannten Größen, dem Radius und der Geschwindigkeit, zwei Gleichungen. Erstens nämlich muß die Coulombsche Anziehungskraft gleich der Zentrifugalkraft sein, und zweitens muß die lebendige Kraft des Elektrons gleich einem ganzzahligen Vielfachen des Wirkungsquantums sein, dividiert durch die Zeit eines doppelten Umlaufs. Aus der ersten Beziehung ergibt sich, daß das Quadrat der Geschwindigkeit, welches ein Elektron auf einer möglichen Bahn von einem bestimmten Radius hat, gleich dem Produkt aus den beiden Ladungen, der des Kerns und der des Elektrons, ist, dividiert durch die Masse des Elektrons und den

Radius des Kreises, auf dem es sich bewegt:  $v^2 = \frac{e \cdot e}{gr}$ . Und

aus der zweiten Beziehung folgt, daß die Geschwindigkeit des Elektrons auf diesem Kreise gleich diesem ganzzahligen Vielfachen des Planckschen Wirkungsquantums dividiert durch die Masse des Elektrons

und den Radius des Kreises ist:  $v = \frac{2q\pi}{g \cdot r}$ . Aus diesen beiden Be-

ziehungen lassen sich also sowohl der Radius der Bahn wie die Geschwindigkeit ermitteln, wenn gegeben sind die Ladungen des Kerns und des Elektrons, die Masse des Elektrons und die Plancksche Konstante. Je nach dem ganzzahligen Vielfachen des Wirkungsquantums bewegt sich ein Elektron, wie der terminus technicus lautet, auf einer einquantigen, zweiquantigen, dreiquantigen usw. Bahn. Es ergibt sich zunächst, daß die Radien der möglichen Kreisbahnen sich wegen der Wirkungsquanta zueinander verhalten müssen wie die Quadrate der aufeinanderfolgenden Zahlen, also wie 1:4:9:16 usw., und die Geschwindigkeit eines Elektrons, das sich in einer dieser Bahnen bewegt, immer kleiner wird, je weiter die Bahn vom Kern absteht, so daß die Geschwindigkeiten auf diesen Bahnen sich zueinander verhalten wie  $1:1/2:1/3:1/4$  usw. Um vom Kern ein Elektron ganz loszulösen, es also in unendlich große Entfernung vom Kern zu bringen, muß man Arbeit aufwenden, also dem System zuführen, und zwar ist die dazu notwendige Arbeit um so größer, je näher das Elektron am Kern ist, je kleiner also der Radius der Bahn ist. Für die verschiedenen aufeinander folgenden Bahnen nimmt

also diese Arbeit ab wie  $\frac{1}{1^2} : \frac{1}{2^2} : \frac{1}{3^2}$  usw. Wir stellen uns nun vor,

daß wir 1 cem H vor uns haben; in ihm sind Trillionen von Kernen und Trillionen von Elektronen vorhanden, die unregelmäßige Wärmebewegungen ausführen. Dann wird irgend ein Elektron durch einen Stoß, den es erhält, hier und da einmal in eine der möglichen Bahnen in der Nähe eines Kerns kommen und wird in dieser Bahn rotieren. Durch einen anderen Stoß wird es einmal aus dieser Bahn herausgeschleudert werden, in kleineren oder größeren Abstand vom Kern kommen und demzufolge eine engere oder weitere Kreisbahn beschreiben. Wenn das Elektron nun von einer weiteren zu einer engeren Bahn überspringt, so muß es hierbei Energie abgeben, und diese abgegebene Energie muß nach Planck ein Wirkungsquantum sein. Diesem abgegebenen Energiequantum entspricht je nach seiner Größe eine bestimmte Schwingungszahl, und diese Schwingungszahl bestimmt die Farbe des bei diesem Vorgang ausgestrahlten Lichtes. Wenn ein solches Elektron aus dem dritten auf den zweiten Kreis

übergeht, ist die Schwingungszahl des ausgestrahlten Lichtes  $\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}$

und wenn es aus dem vierten in den zweiten Kreis überspringt,

so ist die Schwingungszahl proportional  $\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}$ . Es treten hier also

dieselben Faktoren wie in der Balmer'schen Formel für das Wasserstoffspektrum auf. Ja noch mehr, die Proportionalitätskonstante, die sich aus den Ladungen von Kern und Elektron, der Masse des Elektrons und der Planckschen Konstanten zusammensetzt, erweist sich bei Durchführung der Rechnung genau gleich der aus der Balmer'schen Formel abgeleiteten Rydberg'schen Konstanten  $R = 3,290 \cdot 10^{15}$ . Wenn also ein Elektron aus dem

mten Kreis auf den zweiten überspringt, so entsteht eine Schwingung, deren Zahl  $n = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$  ist, genau dieselbe Schwingungszahl, die der Balmer'schen Serienformel für den Wasserstoff entspricht. Die Rydberg'sche Konstante ergibt sich aus der Theorie gleich

$$\frac{2\pi^2 \text{ Masse eines Elektrons} \times \text{Elementarladung}^4}{\text{Wirkungsquantum}^3} \\ = \frac{8,9 \cdot 10^{-28} (4,74 \cdot 10^{-10})^4}{(6,5 \cdot 10^{-27})^3} \cdot 2\pi^2 = 3,230 \cdot 10^{15}.$$

Dieser berechnete Wert stimmt mit dem experimentell bestimmten  $3,290 \cdot 10^{15}$  ganz gut überein. Die Balmer'sche Formel und die Rydberg'sche Konstante wurden erst durch das Bohrsche Atommodell erklärt und erhalten zugleich durch dasselbe ihre rechnerische Stütze.

Nun will ich noch die wichtigsten atomistischen Berechnungen kurz anführen, um Ihnen einen Einblick in die Welt des Kleinsten zu bieten. Der Radius eines Atoms ist bei den einzelnen Elementen verschieden und von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm, beträgt also Zehnmilliontel mm. In einem Kubikzentimeter Gas sind bei 0° und 760 mm 27,2 Trillionen Moleküle enthalten. Diese nach ihrem Entdecker so benannte Loschmidt'sche Zahl ist gemäß dem Avogadro'schen Gesetze bei allen Gasen dieselbe. Der Abstand je zweier Moleküle beträgt im Mittel  $3,3 \cdot 10^{-7}$  cm =  $3,3 \mu$ . Ein Molekül Wasserstoff wiegt  $3,28 \cdot 10^{-24}$  g oder 3,28 Quadrilliontelgramm. Um die Größenverhältnisse innerhalb eines Wasserstoffatoms zu illustrieren, muß man sich ein Wasserstoffatom vom Radius  $1 \cdot 10^{-8}$  cm vergrößert denken, bis es den Raum der ganzen Erde einnimmt, also einen Radius von 6350 km besitzt. Dann hat der Kern einen Radius von 9 cm, also etwa die Größe eines Spielballs. Das Elektron hat einen Radius von 177 m, also die Größe eines Luftballons. Dieser Ballon kreist also um den Spielball, und zwar ist der kleinste Abstand, den ein Elektron vom Kern besitzt,  $0,556 \cdot 10^{-8}$  cm, entspricht dem halben Erdradius, also einem Abstände von 3300 km. Die weiteren Kreise haben den doppelten,  $4\frac{1}{2}$  fachen Erdradius, denn dieselben wachsen derart, daß die Zähler eine quadratische Progression bilden. Also ist im ganzen Atom nur sehr wenig Raum wirklich von Materie eingenommen, der größte Teil des Atoms leer.

Nur im Vorübergehen will ich die schon 50 Jahre alte Wirbeltheorie der Atome von Lord Kelvin erwähnen. Dieselbe gründet sich auf die Äthertheorie. Eine Hypothese, die auf einer anderen fußt, begegnet bereits dem Mißtrauen jedes exakten Forschers. Wie denkt man wohl über einen Baumeister, der auf ein rissiges einstöckiges Haus noch einen zweiten Stock aufsetzt? Denn es gibt noch heute Naturforscher, die nicht an den Äther glauben, geschweige denn daran, daß Wirbel im Äther uns die Atome vortäuschen. Lord Kelvin will in einer reibungslosen Flüssigkeit Wirbelringe beobachten haben, bei denen die Flüssigkeitsteilchen in rotierender Bewegung um die Mittellinie des Ringes begriffen waren. Er stieß mit einem scharfen Messer gegen einen solchen Wirbelring los, konnte ihn aber nicht zerschneiden, denn er bog sich um das schneidende Messer herum, die wirbelnden Teilchen ließen sich nicht trennen. Jener phantasiebegabte Engländer war auch Raucher und verglich seine Ätherwirbel mit den Rauchringen, die geschickte Raucher in die Luft blasen, und die wenige Sekunden in der Luft herumwirbeln. Dabei gibt es meines Wissens keine reibungslose Flüssigkeit. Der Reibungskoeffizient ist für jede Flüssigkeit vielmehr eine kennzeichnende Konstante. Diese Hypothese, die man wohl nicht Theorie nennen kann, soll es ermöglichen, sich ein ausgedehntes und zugleich unteilbares Gebilde vorzustellen. Sie wird als Lösung dieses alten Welträtsels immer wieder ausgegeben und findet auch Gläubige. Hypothesenglauben und Aberglauben wachsen aber auf demselben Holze, entspringen beide der Urteilslosigkeit. Ein Forscher, der eine Hypothese unbesehen in Kauf nimmt, hat nicht das geringste Recht, auf den einfachen Mann hinabzusehen, der ein Hufeisen an der Türschwelle anbringt.

Der Atomzerfall, wie er uns beim Radium entgegengetreten ist, verläuft bei gewöhnlicher Temperatur, aber unter starker Wärmeentwicklung. Diese Entdeckung kam uns allen überraschend. Einen anderen Weg der Atomspaltung wollte Viktor Meyer beschreiten, dessen einführende Vorlesungen mich vor bald 25 Jahren zum Studium der Chemie bestimmt haben, und der zu uns im Laboratorium von diesem Plane sprach. Angeregt durch die Entdeckung des Jodoniums, der Atomfrage näher zu treten, hoffte er, durch Erhitzung von Gasen und Dämpfen auf 3000–4000° eine Dissoziation der Atome in die Unteratome herbeizuführen und diesen Zerfall an der Hand von Dampfdichtebestimmungen zu verfolgen, die er nach seiner Methode machen wollte. Durch Dampfdichtemessungen bis 1700° hatte er bereits die Dissoziation der Halogenmoleküle in ihre Atome nachgewiesen. Der tragische Tod des großen Gelehrten vereitelte die Ausführung des durch seine Kühnheit imponierenden Gedankens. Damals wünschte ich aber schon, die Lösung dieses Problems im Laufe meines Lebens mitanzusehen zu können. Und daher war es mir eine besondere Freude, Ihnen hierüber

berichten zu können. Der Einblick in das Unendlich-Kleine, den uns Physik und Chemie ermöglichen, wirkt auf das Gemüt ebenso erhebend wie der Anblick des Unendlich-Großen, wie ihn uns das Fernrohr des Astronomen bietet. Kant sagt am Schlusse seiner „Kritik der reinen Vernunft“, zwei Dinge in der Welt ließen in unserem Geiste die Ahnung eines höchsten Wesens aufdämmern, der gestirnte Himmel über uns und das Gewissen in uns. Heutzutage würde er auch die Atome anführen. Ein Rätsel bleibt aber noch übrig: Wenn der Atomkern ausgedehnt ist, muß er auch teilbar sein. Denn wir können uns nicht ein zugleich ausgedehntes und unteilbares Wesen vorstellen. So ist dem forschenden Menschengeniste keine ewige Grenze gesetzt, aber ewig eine Grenze. Denn unser Denken ist endlich und kann daher weder das Unendlich-Große, noch das Unendlich-Kleine begreifen. Dies demütige Eingeständnis wollen wir über dem Stolz über diese neuen Erkenntnisse nicht vergessen.

NB. Zur weiteren Einführung in dies Gebiet können dienen Viktor Meyer, „Probleme der Atomistik“. Vortrag auf der 67. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte 1895; Leo Grätz, „Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung“, 6 Vorträge; A. Stock, „Ultrastrukturchemie“. [A. 20.]

## Die Färbungen tierischer Haut durch o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd und die Aldehydgerbung.

Von Dr. OTTO GERNGROSS.

(Mitteilung aus dem techn. chem. Institut der techn. Hochschule Berlin.)

(Eingeg. am 12./3. 1920.)

Die Gerbung tierischer Haut dürfte die erste künstliche Verarbeitung eines Naturproduktes gewesen sein, welche durch den Menschen zur Deckung seiner Bedürfnisse vorgenommen wurde. Durch fortgesetzte Empirie erreichte das Gerbereigewerbe bereits in grauer Vorzeit eine ganz erstaunliche Verfeinerung und Vervollkommnung, und heute gehört es zu einem der wichtigsten und hochentwickeltesten Zweige der Großindustrie.

Trotzdem ist das Wesen der Gerbung tierischer Haut noch keineswegs erkannt. Während die Prozesse, die in anderen großen chemischen Industrien zur Handelsware führen, in ihren Grundzügen wenigstens zum großen Teil geklärt sind, ist dies bei der Lederindustrie nicht der Fall. Nicht einmal die fundamentale Frage ist bisher eindeutig entschieden: Ist das Leder — das Endprodukt der langen Reihe von Prozessen bei der Lederherstellung — eine chemische oder bloß eine „Adsorptionsverbindung“ zwischen dem Kollagen und dem Gerbematerial; erleidet die Haut bei der Gerbung überhaupt eine chemische Veränderung? Sind es vorwiegend chemische oder physikalische Vorgänge, die den Übergang der Haut in Leder bewirken?

Als das überzeugendste Argument für die rein physikalische Auffassung der Gerbvorgänge ist von den entschiedensten Vertretern der „physikalischen Richtung“ sogar der Haut überhaupt die Fähigkeit, chemisch zu reagieren, abgesprochen worden. Andererseits bemühen sich natürlich die Chemiker, welche in der Gerbung vorwiegend eine chemische Reaktion sehen, diese Behauptung, welche ihren Feststellungen allerdings sehr radikal widerspricht, zu widerlegen.

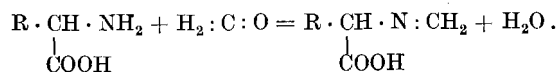
Eine der wichtigsten Stützen für die Ansicht, daß das Kollagen reaktive basische Gruppen besitze — auf diesen Fall spitzt sich nämlich meistens die Fragestellung zu, — ist aus dem Studium der Einwirkung von Formaldehyd auf Hautsubstanz gewonnen worden. E. Stiasny<sup>1)</sup> fand, daß die Haut durch Formaldehyd eine Verminderung ihres Säureaufnahmevermögens erleidet. Diese indirekt nachgewiesene Vermehrung der Acidität der Haut kann als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß der Formaldehyd ein Verschwinden von basisch reagierenden Gruppen in ihr bewirkt.

W. Moeller<sup>2)</sup> hat zwar neuerdings diesen Versuch Stiasnys und die Folgerungen daraus als theoretisch und experimentell unhaltbar zurückgewiesen. Wie jedoch durch eine große Reihe von

Versuchen gezeigt werden konnte<sup>3)</sup>, sind die experimentellen Angaben und Schlüsse Moellers nicht zutreffend. Die Haut verhält sich tatsächlich wie eine Aminosäure bei der Formaltitration<sup>4)</sup>, bei welcher bekanntlich reaktive basische Gruppen durch Formaldehyd zum Verschwinden gebracht werden.

Überhaupt nehmen die Erörterungen über die Wechselwirkung zwischen Aldehyd und Hautsubstanz, auf welcher die Aldehydgerbung beruht, einen großen Raum in der ausgedehnten Literatur über die Theorie der Gerbung ein<sup>5)</sup>.

Nach der Meinung einiger Chemiker soll sie durch kolloidale Polymere, welche die Hautfasern umhüllen, ohne jede chemische Reaktion verursacht werden. Von manchen Chemikern der physikalischen Richtung wird der Formaldehydgerbung — wenn auch zögernd und mit Vorbehalt — eine Ausnahmestellung eingeräumt, von anderen wird sie als das Paradigma der rein chemischen Gerbung hingestellt. Sie soll im Sinne der letzteren dadurch zustande kommen, daß die basischen Gruppen der Haut mit dem Formaldehyd unter Bildung von Schiff'schen Basen etwa nach folgendem Schema reagieren:



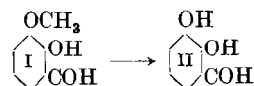
Eine gute Gelegenheit, die chemische Reaktionsfähigkeit der Haut unter besonderer Berücksichtigung der Aldehydgerbung experimentell zu prüfen, bietet nun das Studium der Einwirkung des o-Protocatechualdehyds auf die Haut.

H. Pauly und K. Lockemann<sup>6)</sup>, welche diesen Körper zuerst dargestellt und untersucht haben, stellen fest, daß er die Haut und tierische Faser gelb färbt; die Schiff'schen Basen jedoch, die er mit primären Aminen bildet, seien intensiv farbig, so z. B. das Anil blaustichig scharlachrot.

Auf diese Tatsachen macht E. Stiasny<sup>8)</sup> aufmerksam. Er deutet an, daß die Beobachtungen Paulys zu dem Schluß berechtigen, daß der Aldehyd keine Verbindung vom Charakter einer Schiff'schen Base mit der Haut bilden könne. Moeller<sup>9)</sup> verwendet das gleiche Argument in einer späteren Arbeit und hält die von Pauly und Lockemann festgestellte Eigenschaft des o-Protocatechualdehyds, die Haut bloß gelb zu färben, mit Anilin jedoch eine scharlachrote Verbindung zu bilden „für einen vollständigen Beweis dafür, daß keine Reaktion nach Art der Schiff'schen Base stattgefunden hat, und daß überhaupt keine chemische Reaktion der Aldehyde mit der Haut vor sich geht.“

Es schien lohnend, diese Frage experimentell näher zu untersuchen. Die lebhaft gefärbten Schiff'schen Basen des o-Protocatechualdehyds, welche Pauly und seine Mitarbeiter<sup>10)</sup> dargestellt haben, besitzen nämlich als basische Komponente nur primäre Amine der aromatischen Reihe. Nun kommen aber im Eiweiß nur Amine aliphatischen Charakters vor. Wenn nun auch solche Eiweißspaltungsprodukte (Aminosäuren) mit dem 2-3-Dioxybenzaldehyd Verbindungen geben würden, deren Farbe wesentlich von der der Haut erteilten abwichen, so wäre tatsächlich die Fähigkeit der Haut, mit Aldehyden zu reagieren, sehr stark in Frage gestellt.

Schon bei der Darstellung des o-Protocatechualdehyds (Formel II) aus o-Vanillin (Formel I)<sup>11)</sup>



<sup>1)</sup> O. Gerngross, Collegium 1920, Nr. 597, S. 2.

<sup>2)</sup> S. P. L. Sørensen, Biochem. Z. 7, 49 [1908].

<sup>3)</sup> Es sei auch erwähnt, daß von manchen Lederchemikern angenommen wird, daß das gerbende Prinzip bei der Sämischgerbung nicht die Trane selbst, sondern die aus ihnen durch Oxydation entstehenden Aldehyde seien. (Griffiths, Collegium 1908, 44; H. Schlosstein, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 14, 41 [1919]; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 54), ja daß eigentlich auch jede vegetabilische Gerbung eine Aldehydgerbung sei. (Griffiths, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 17, 450; Collegium 1918, 152), am weitesten aber geht Powarnin (Collegium 1914, 645), der die Grundanschauung ausspricht, daß die Gerbung bei allen Gerbartens stets durch einen einzigen chemischen Faktor bedingt sei, nämlich durch das aktive Carbonyl: C=O, dessen Eigenschaften „in hohem Maße diejenigen eines Aldehydcarbonyls sind“. Leider sind jedoch diese Ansichten keineswegs durch ausreichendes experimentelles Material gestützt.

<sup>4)</sup> Ber. 43, 1813 [1910].

<sup>5)</sup> Collegium 1910, 301.

<sup>6)</sup> Collegium 1918, 66; Chem. Zentralbl. 1918, II, 234.

<sup>7)</sup> Ber. 43, 1813 [1910]; Liebigs Ann. 383, 233 [1911].

<sup>8)</sup> Der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden und der Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul, bin ich für kostenlose Überlassung von einmal 40 und einmal 100 g o-Vanillin, wodurch die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß neuerdings mehrere Forscher, so besonders in ihren neuesten Arbeiten L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Z. 97, 57 [1919], festgestellt haben, daß zumindest bei Adsorbenzien, welche Elektrolyte sind, die Adsorption genau so verlaufe, wie sie auf Grund der chemischen Natur von Adsorbens und Adsorbendum zu erwarten ist. Sie halten es für vorteilhafter, nicht die Oberfläche als den Sitz einer besonderen nicht chemischen Kraft, welche die Adsorption veranlaßt, zu betrachten, sondern die Adsorptionserscheinungen auf chemische Affinitäten zurückzuführen. Daß dies für die Haut als ein amphoterer Adsorbens zutrifft, habe ich im Collegium 1920, Nr. 597, S. 2, gezeigt; denn Formaldehydleder betätigt, da es infolge Ausschaltung basischer Gruppen des Kollagens saurer ist, als nicht vorbehandelte Haut, eine verminderte Adsorption gegen Säuren, eine erhöhte gegen Alkalien.

<sup>2)</sup> Collegium 1908, 132; Chem. Zentralbl. 1908, I, 2214.

<sup>3)</sup> Collegium 1919, Nr. 593, S. 270.