

die beim Ersatz von Sauerteig durch Backpulver bewirkte Ersparnis an Nährstoffen wieder in den Kreis der Maßregeln zur Volksernährung ziehen könnten. Bezüglich des Geschmacks des Brotes haben wir ja gelernt, unsere Ansprüche wesentlich zurückzuschrauben!

Schwierigkeiten bei der Ernährung eines Enkels, der die reichlich vorhandene Muttermilch nicht vertragen konnte, gaben Liebig die Veranlassung seine „Suppe für Säuglinge“ zu erdenken und auszuprobieren. Es gelang ihm, aus Kuhmilch, Weizen- und Malzmehl unter Zusatz von etwas Kaliumbicarbonat ein Nährmittel herzustellen, in dem die Kohlehydrate plus Fette zu den Eiweißstoffen in dem gleichen Verhältnis stehen wie in der Muttermilch. In zahlreichen Fällen hat sich diese Nahrung trefflich bewährt. Ihrer weitgehenden Einführung stand jedoch die etwas umständliche Bereitung hindernd entgegen. Liebig verzichtete in diesem Fall von vornherein auf jeglichen etwa möglichen Nutzen, indem er seine Rezepte sofort veröffentlichte. Den Gewinn aus Liebigs Arbeiten haben die zahlreichen Nährmittelfabriken gezogen; denn fast alle rationell hergestellten Nährpräparate lassen sich im letzten Grunde auf Liebigs Forschungen und Vorschriften zurückführen.

Dasjenige Industrieerzeugnis, das Liebigs Namen am meisten populär gemacht, führt die Bezeichnung „Liebigs“ Fleischextrakt bekanntlich nicht mit vollem Recht. Die Herstellung dieses Extraktes war schon früher bekannt; im Anschluß an seine Arbeiten über die Bestandteile des Muskelfleisches hat Liebig aber seine Zusammensetzung genauer studiert; nach einem heftigen Streit mit Voit und Pettenkofer darüber, ob das Fleischextrakt die wichtigsten Nährstoffe des Fleisches enthielte, hat Liebig schließlich zugeben müssen, daß es nur ein Anregungsmittel ist. Liebig hat jedoch die Methode ausgearbeitet, nach der es zuerst gelang, das Fleisch der damals nur um ihrer Hämme und ihres Fettes willen in riesiger Zahl in überseeischen Gebieten, z. B. in Argentinien und Uruguay, geschlachteten Rinder und Schafe für die Extraktfabrikation nutzbar zu machen, nachdem mit Beendigung des amerikanischen Bürgerkrieges die „Saladeras“, in denen man das Fleisch als Nahrungsmittel für die Sklaven eingesalzen hatte, außer Betrieb gekommen waren. Durch Liebigs Arbeiten veranlaßt, ging der deutsche Ingenieur Giebert mit hervorragender Energie an die technische Durchführung. Wegen des in den sechziger Jahren noch so kümmerlichen Schutzes der Deutschen im Ausland wurde eine englische Aktiengesellschaft ins Leben gerufen, und diese sicherte sich das Recht, ihr Produkt als „Liebigs Fleischextrakt“ zu bezeichnen. Liebig verlangte dafür, daß ihm und Pettenkofer die ständige Kontrolle des Produktes übertragen würde. Dafür haben die deutschen Gelehrten ein im Verhältnis zu dem Nutzen, den Liebigs Namen der Gesellschaft brachte, bescheidenes Entgelt bekommen. Der Hauptertrag floß in die Taschen der englischen Aktionäre.

Schon eingangs dieser Skizze habe ich darauf hingewiesen, daß der indirekte Einfluß, den Liebig auf die Entwicklung der chemischen Industrie, besonders in Deutschland ausgeübt hat, gar nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

Liebig hat mit seiner Schule zuerst den Beweis geführt, daß nicht der Empiriker, sondern der wissenschaftlich voll durchgebildete Chemiker vor allen anderen dazu berufen ist, eine schon bestehende chemische Industrie zu fördern, oder eine neue Industrie aufzubauen; dabei kommt es nicht so sehr darauf an, daß der Betreffende von der Hochschule her irgendwelche Spezialkenntnisse in den Betrieb mitbringt, sondern nur darauf, daß er exakt chemisch denken und arbeiten lernt hat.

Liebig hat durch die Ausbildung der organischen Elementaranalyse erst das eingehende Studium der Tier- und Pflanzenstoffe ermöglicht und damit die Grundlage für die moderne organisch-chemische Großindustrie geschaffen. Aus Liebigs Schule stammen A. W. von Hofmann und August Kekulé, denen wir in erster Linie den Aufbau der Lehre von den aromatischen Verbindungen und damit die Grundlagen unserer Farben- und pharmazeutischen Industrie verdanken.

Liebigs Lehre von der Ernährung der Pflanzen hat den Anstoß zur Entwicklung der Industrie der künstlichen Dünger gegeben.

Liebig hat durch seine literarische Tätigkeit, insbesondere auch durch seine „chemischen Briefe“ die Chemie, die den meisten „Gebildeten“ um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts ein Buch mit sieben Siegeln war, weiten Kreisen unseres Volkes nahe gebracht und auch dadurch die chemische Industrie direkt und indirekt mächtig gefördert.

Wahrscheinlich, A. W. v. Hofmann hat nicht übertrieben, als er vor 50 Jahren in seinem Nachruf für Liebig sagte:

„Wenn man die Summe dessen ins Auge faßt, was Liebig für das Wohlergehen des Menschen auf dem Gebiet der Industrie oder des Ackerbaues oder der Pflege der Gesundheit geleistet hat, so darf

man kühn behaupten, daß kein anderer Gelehrter in seinem Dahinschreiten durch die Jahrhunderte der Menschheit ein größeres Vermächtnis hinterlassen hat.“ [A. 65.]

## Atomismus und Makrokosmos.

Von Prof. Dr. WALTHER GERLACH.

Vortrag, gehalten im Physikal. Verein zu Frankfurt a. M. am 27./1. 23.

(Eingeg. 13.2. 1923)

Nahrohr und Fernrohr, Mikroskop und Teleskop, sind die Instrumente, deren Erfindung das geistige Bedürfnis des Menschen kennzeichnet, in die der direkten Wahrnehmung verschlossenen Gebiete des Mikrokosmos und des Makrokosmos einzudringen; sie waren jahrhundertelang die Forschungswerzeuge der Wissenschaft. Doch sind der Verwendung dieser zur Erweiterung unserer Sinne dienenden Instrumente viel zu enge Grenzen gesetzt, weder die Welt der Atome noch die Verhältnisse auf fernen Sternen werden mit ihrer Hilfe jemals unmittelbar erschaut werden können. An ihre Stelle trat in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts ein neues Instrument, das Spektroskop; aber seine Verwendung allein als Apparat zur spektralen Analyse von Leuchtvorgängen, zur Beobachtung und Messung von Spektren, genügt nicht zur Erforschung der inneratomaren Vorgänge, deren Folge die Strahlungsemision ist. Hand in Hand mit seiner Benutzung muß die theoretische Überlegung gehen, gestützt auf sichere Erkenntnisse experimenteller Untersuchungen. Bunsen und Kirchhoff zeigten die Möglichkeit der chemischen Analyse mittels der Spektroskopie; Lockyer bahnte die Erforschung der physikalischen Zustände, unter denen strahlungsmittigende Atome sich befinden, mittels der Spektroskopie an; Paschen, Planck, Wien lehrten den Zusammenhang von spektraler Emission glühender Körper und Temperatur. Die moderne Entwicklung der Atomtheorie baute auf dieser Grundlage eine Theorie der strahlenden Zustände der chemischen Elemente auf, deren experimentelle Prüfung so weitgehend zu bestätigenden Ergebnissen geführt hat, daß man berechtigt sein dürfte, Anwendungen dieser Erkenntnisse auf anderen Gebieten zu versuchen. Der Versuch, eine Theorie der chemischen Molekülllehre auf physikalisch-atomistischer Grundlage aufzubauen, hat bedeutungsvolle Aufklärungen und wichtige neue Probleme gezeitigt. Hier soll davon die Rede sein, welche Aufschlüsse die spektroskopische Analyse der Strahlung der Sterne von den Verhältnissen, den physikalischen Zuständen auf den Sternen zu geben vermag, wenn die Strahlung der Sterne mit der Strahlung der chemischen Elemente, wie sie im Laboratorium erzeugt werden kann, unter Zuhilfenahme der Atom- und Strahlungstheorie verglichen wird. Wir beginnen mit der Spektralanalyse des Atoms.

1. Wird ein fester Körper auf immer höhere Temperaturen gebracht, so beginnt er bei einer bestimmten, um  $500^{\circ}\text{C}$  liegenden Temperatur eine dem Auge sichtbare Strahlung zu emittieren. Das Spektroskop zeigt beginnende Emission im äußersten Rot. Mit Steigerung der Temperatur breitet sich ein kontinuierliches Spektrum nach kürzeren Wellenlängen zu aus. Die Strahlung wird nicht nur kurzwelliger, sondern auch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Teile des Spektrums ändert sich; und die letztere ist es, welche einen direkten Zusammenhang mit der Temperatur der strahlenden Masse hat. Das Spektrum eines glühenden Körpers steht in gesetzmäßig einfacher Beziehung zu seiner Temperatur.

2. Wird ein chemisches Element in verdünntem Gaszustand zur Lichtausstrahlung angeregt, so sendet es ein Linienspektrum aus, dessen Wellenlängen charakteristisch sind für das leuchtende Atom. Hierauf beruht die chemische Spektralanalyse. Wird jedoch dasselbe chemische Element unter sehr verschiedenen Bedingungen zum Leuchten angeregt, wie z. B. Flamme, Wasserstoff-Sauerstoffgebläse, elektrischer Lichtbogen, Funke, so bemerkt man, daß nun dasselbe Atom ganz verschiedene Spektren emittiert. Ein Spektrum ist also charakteristisch für die chemische Natur eines Elementes und den physikalischen Zustand, unter welchem es leuchtet.

3. Da die spektrale Emission eine charakteristische „Äußerung“ eines Atoms darstellt, so folgt: das chemische Atom kann in verschiedenen Zuständen existieren.

4. Welcher Art können diese Zustände sein? Streng genommen zeigt schon die Existenz mehrerer Spektrallinien in dem Spektrum eines Atoms die gleiche Anzahl von verschiedenen möglichen Zuständen des Atoms an. Die Bedingungen, unter welchen ein Atom eine bestimmte Wellenlänge emittiert, sind durch experimentelle Untersuchungen (F. Franck) festgelegt worden, die Energie, welche eine Linienemission anregt, ist bestimmt worden. Die verschiedenen spektralen Emissionen unterscheiden sich durch die zur ihrer Erregung erforderlichen Energien, die Zustände der Atome unterscheiden sich also durch ihren Energieinhalt.

5. Die Bohrsche Theorie lehrt nun: Beim Übergang aus einem energiereicherem in einen energieärmeren Zustand eines elektrisch neutralen Atoms wird Linienstrahlung emittiert; die hierbei vom Atom abgegebene Energie tritt als Strahlungsenergie einer Wellenlänge auf (Quantentheorie); jede Linie im Spektrum entspricht dem Übergang zwischen zwei möglichen Energieniveaus des Atoms. Die diskrete Zahl von Spektrallinien zeigt, daß das Atom nur in diskrete Energieniveaus, „Anregungszustände“, gebracht werden kann. Wird die Anregungsenergie immer gesteigert, so beobachtet man bei einer bestimmten Größe der Energiezufuhr, daß das Atom aus dem elektrisch neutralen Zustand in den positiv-elektrisch geladenen Zustand, den Ionenzustand übergeht.

6. Das Ion, das ionisierte Atom, ist somit ebenfalls eine höhere Energienivau des normalen Atoms. Auch das Ion kann durch weitere Energiezufuhr zu linienspektralstrahlungsfähigen Zuständen angeregt werden. Dieses Linienspektrum eines Elementes im ionisierten Zustand ist ein vollständig anderes als das des elektrisch neutralen, „normalen“ Atoms. Man bezeichnet es im Gegensatz zum Flammen- oder Bogenspektrum des normalen Atoms als das Funkenpektrum, weil es bei der ungleich intensiveren Anregung des Atoms im Funken vom ionisierten Atom emittiert wird.

7. Da auch höhere Ionisierungsniveaus möglich sind, kommt auch jeder dieser Stufen ein charakteristisches vollständiges Linienspektrum zu. Ein im Spektroskop beobachtetes Spektrum klärt somit auch darüber auf, in welchem physikalischen Zustand das leuchtende Atom ist: Von der chemischen Natur und dem physikalischen Zustand gibt das Linienspektrum Kunde.

8. Die Anregungs- und Ionisationsenergie sind Grundkonstanten eines Elements. Das Auftreten eines bestimmten Spektrums läßt somit Rückschlüsse zu über die in der strahlenden Schicht zur Verfügung stehenden Energien.

9. Besteht in der leuchtenden Schicht ein thermisches Gleichgewicht, so kann der Zustand, in welchem sich die Atome in ihr befinden, nach physikalisch-chemischen Regeln berechnet werden; außer von den (unter 8 genannten) Atomkonstanten hängt der Zustand nur von Temperatur und Druck ab. Bestehen in der leuchtenden Schicht noch andere Einflüsse, wie elektrische Kräfte oder Strahlungsvorgänge, so kann hierdurch das Gleichgewicht gestört werden.

10. Das Spektrum gibt aber auch die Möglichkeit, die bestehenden diskreten Zustände der Atome der Zahl nach abzuschätzen. Da die Spektrallinien bei Übergängen von einem zum anderen Zustand emittiert werden, wird die Häufigkeit der Übergänge in der Intensität der Spektrallinien zur Geltung kommen, diese also das Maß für die Anzahl der Atome in den entsprechenden Zuständen gebraucht werden können.

11. Schließlich hängt die Breite der Spektrallinien wesentlich von Druck, Dichte und „chemischen“ Kräften in der strahlenden Schicht ab; auch wird die Wellenlänge vieler Spektrallinien durch Druckeinflüsse wenig, aber doch meßbar geändert. Somit führt die Spezialuntersuchung der einzelnen Spektrallinie zur Erkennung von bestimmten — im Falle der „Druckverschiebung“ der Spektrallinie sogar zahlenmäßig angebbaren — Verhältnissen in der emittierenden Schicht. Die genannten „chemischen“ Kräfte sind als elektrische Einwirkungen benachbarter Atome aufzufassen; sie sind somit auch unter solchen Bedingungen vorhanden, unter welchen normale chemische Molekülverbindungen in keinem Falle beständig sein können.

Alles was im vorstehenden über die spektrale Emission angeregter normaler und ionisierter Atome gesagt ist, gilt in ganz gleicher Weise auch für die spektrale Absorption; das muß hier besonders betont werden, weil die Linienspektren der Sterne fast durchweg Absorptionspektren sind, deren bekanntester Typ im Fraunhoferischen Sonnenspektrum, den Fraunhoferischen Linien, vorliegt.

Hiermit haben wir die Grundlagen gewonnen, welche wir nun zur physikalischen Analyse der Sterne verwenden wollen. Wir übergehen die bekannte chemische Analyse. Die Bunsen-Kirchhoffsche Deutung der Fraunhoferischen Linien als Absorptionen der gleichen Wellenlänge, welche ein Atom, zur Strahlung angeregt, emittiert, hat die Anwesenheit einer größeren Zahl von irdischen Elementen auf der Sonne und auf Fixsternen erwiesen. Lange Zeit schien es aber überraschend, daß manche verbreitete irdische Elemente z. B. auf der Sonne fehlen. Hier klärt aber gerade die moderne Spektroskopie auf: Was früher als Fehlen eines Elementes schlechthin gedeutet wurde, heißt heute nur noch Fehlen eines bestimmten Zustandes, z. B. des normalen Atomzustandes. Und tatsächlich gelang es, „fehlende“ Elemente an ihren nunmehr erforschten Funkenlinien zu erkennen, also die Anwesenheit des Elementes im ionisierten Zustand nachzuweisen.

Wir sehen an diesem Beispiel schon die Bedeutung der „Zustandsspektroskopie“ und wollen nun diese eingehender auf die Sternenstrahlung anwenden.

I. Der Anblick des Himmels zeigt uns helle und dunkle, „weiße“ und „rote“ Sterne. Die Unterschiede in der Helligkeit sind zurückzuführen auf verschiedene Temperatur oder verschiedene Ausdehnung der leuchtenden Objekte oder verschiedene Entfernung, eventuell auf Kombinationen dieser drei Faktoren. Nur ein naheliegender Grund kommt nicht in Betracht: verschiedene Massen. Denn alle Fixsterne haben etwa die gleiche Masse,  $10^{33}$ – $10^{34}$  g; was astronomisch seit langem vermutet, ist in letzter Zeit von Eddington als Folge des Strahlungsdrucks rechnerisch erwiesen, daß es eine obere Grenze für die Masse eines Sternes gibt, und daß die weitaus größte Zahl der Sterne diese Masse hat.

II. Benutzen wir das Spektroskop zur Analyse der Sternenstrahlung, so finden wir trotz der großen Verschiedenheit der einzelnen Typen generell: ein kontinuierliches Spektrum mit mehr oder weniger zahlreichen, mehr oder weniger breiten Absorptionslinien. Nach dem oben aufgestellten Satz I ermittelt sich aus der Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum eines Sternes seine Temperatur. Die „roten“ Sterne haben die niedrigste Temperatur, wie der feste Körper niederer Glühtemperatur wesentlich rote Strahlung aussendet. Je mehr die Intensität im kurzweligen Spektralgebiet sich erhöht, desto „weißer“ wird der Stern, desto höher ist seine Temperatur (Gesamtstrahlungstemperatur).

III. Wenn auch die beobachtete Helligkeit aus den genannten Gründen nichts über die wahre Leuchtstärke der Sterne sagt, so ist es doch möglich, diese zu ermitteln, wenn die Entfernung des Fixsternes von dem Beobachter, also von der Erde, bekannt ist. Dieses ist für mehr als 2000 Sterne der Fall, und von allen diesen Sternen ist somit die absolute Helligkeit oder die „absolute Größenklasse“ bestimmbar.

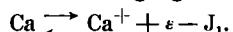
IV. Es zeigt sich nun, daß die absolute Größenklasse (Helligkeit) in keiner Beziehung zur Temperatur des Sternes steht. Dies führt direkt zu dem Schluß, daß bei gleicher Masse der Sterne die Größe der strahlenden Oberfläche und damit auch die Dichte der Sterne verschieden ist. Je heller ein Stern bei gleicher Temperatur ist, desto größer ist seine Oberfläche. Diese Erkenntnis führte zur Einteilung der Sterne in Riesen und Zwerg, und zum Erkennen der Entwicklung der Sterne. Die niederste Entwicklungsstufe sind die Riesensterne niederster Temperatur; werden sie älter, so erhöht sich ihre Temperatur, aber ihre absolute Helligkeit bleibt konstant, also wird ihre Ausdehnung kleiner. Schließlich nimmt nach Überschreiten eines Maximums an Temperatur die Helligkeit ab, der Stern ist zum Zwerg geworden. Mit zunehmendem Alter durchläuft er alle Temperaturstufen in Richtung abnehmender Temperatur noch einmal, um schließlich aus der Reihe der selbstleuchtenden Sterne auszuscheiden.

V. Soweit haben wir nur die Gesamtstrahlung der Sterne verwendet. Das Linienspektrum, in den hier zu betrachtenden Fällen durchweg ein Absorptionspektrum, gibt uns zunächst eine chemische Analyse des Sternes. Wir wissen nun aber aus den eingingen besprochenen physikalischen Grundlagen der spektroskopischen Atomanalyse, daß die „chemische“ Zuordnung der Spektrallinien von der physikalischen Zustandszuordnung an Bedeutung übertrifft wird. Die Linienspektren — immer im folgenden Absorptionspektrum — verschiedener Sterne zeigen sehr verschiedene Typen; sie unterscheiden sich sowohl in der Zahl der Linien, als auch besonders in der Art der Linien, indem in den einen Sternen die „Funkenlinien“, in anderen Sternen die „Bogenlinien“ eines und desselben chemischen Elementes vorherrschen oder allein anwesend sind. Den Haupttypen ihrer Linienspektren nach teilt man die Sterne in Spektralklassen ein.

VI. Es besteht wieder keine Beziehung zwischen Spektralklasse und Helligkeit, wohl aber eine direkte Beziehung zwischen Spektralklasse und Temperatur. Riesen- und Zwergsterne, deren absolute Helligkeiten (Größenklasse) sich um mehr als tausendmal unterscheiden, haben gleiche Spektraltypen, wenn sie ihrem kontinuierlichen Spektrum nach gleiche Temperatur haben. Spektralklasse und Temperatur stehen in engem Zusammenhang, die Spektralklasse ist ein neues Maß für die Temperatur eines Sternes.

Hier setzen die neuen Untersuchungen über die quantitative Anwendung der Atom- und Spektralemissionstheorie ein, die man wesentlich einem jungen indischen Gelehrten, Meg Nad Saha, verdankt. Sie bestehen in der direkten zahlenmäßigen Berechnung der unter verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen auf den Sternen zu erwartenden Atomzustände wie sie zuerst von J. Eggert ausgeführt wurde. Wir wählen direkt ein Beispiel. Man kennt aus physikalischen Messungen die Energie, welche ein freies  $\text{Ca}^{+}$ -Ionenatom in ein einfaches geladenes positives Ion überführt, sie sei  $J_1$ , und wird die

Ionisierungsenergie genannt (8). Der Ionisierungsvorgang besteht in der Abtrennung eines Elektrons  $\epsilon$  vom neutralen Atom. Als chemische Gleichung schreiben wir diesen Vorgang



Für beliebige Temperaturen und Drücke ist der Ionisationsgrad, z. B. nach Nernsts Wärmesatz, zu berechnen. Das Diagramm 1 zeigt für

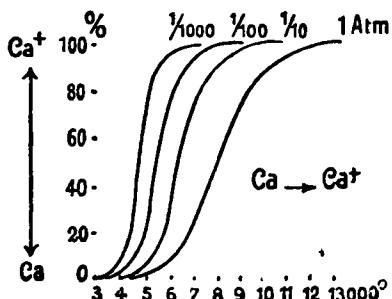
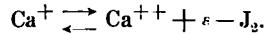


Fig. 1.

thermisches Gleichgewicht den Ionisationsgrad als Funktion der Temperatur; z. B. wird bei einem Druck von 1 Atm. bei 13000° das Gleichgewicht vollkommen nach der Seite  $\text{Ca}^+$  verschoben sein, es werden nur noch freie  $\text{Ca}^+$ -Ionen vorhanden sein.

Calcium ist aber ein zweiwertiges Element. Es ist also noch ein zweiter Prozeß möglich:



Auch diese doppelte Ionisierungsspannung ist bekannt, es läßt sich in gleicher Weise das Diagramm 2 aufstellen; aus ihm ersehen wir,

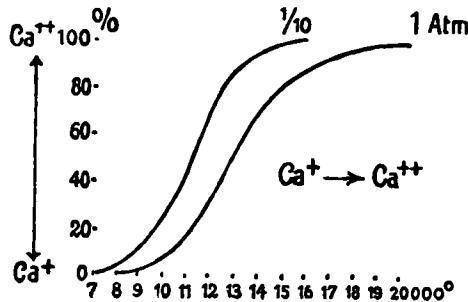


Fig. 2.

dass bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wie oben (13000°) bereits etwa 50%  $\text{Ca}^+$ -Ionen in  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen weiter ionisiert sind.

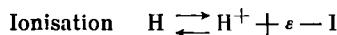
Andererseits kennt man das Spektrum des normalen Calciumatoms, d.h. die Emissionen, welche von Übergängen zwischen Energieniveaus herrühren, welche unterhalb der Ionisierungsenergie liegen, wie auch das Spektrum des einfach positiven Ions  $\text{Ca}^+$ . Wenn in einem Sternspektrum die Linien des neutralen Atoms vorhanden sind, müssen die Temperatur- und Druckverhältnisse so sein, daß noch nicht alle Calciumatome dissoziiert sind. Fehlen aber diese Linien, so sind die Funkenlinien, das Spektrum des  $\text{Ca}^+$  zu erwarten, und ihr Auftreten gibt uns ein Maß für Temperatur und Druck. Sind sowohl Bogen- wie Funkenlinien vorhanden, so läßt die relative Intensität der beiden Linienklassen einen Schluß auf den Ionisationsgrad, also wieder auf Temperatur und Druck zu. Fehlen aber beide Klassen, so ist auf so hohe Temperaturen zu schließen, daß alle Atome doppelt ionisiert sind — das Spektrum von  $\text{Ca}^{++}$  ist leider noch nicht ermittelt.

Allgemein bekannt sind die D-Linien des Natriums. Es sind die Grundlinien des normalen Atoms. Im Sonnenspektrum treten sie als intensive Fraunhofer'sche Linien auf. Aber im Spektrum der äußeren Schichten der Chromosphäre der Sonne fehlen sie. Es wäre nun schwer zu verstehen, daß die Anwesenheit von Natriumdampf nur auf eine bestimmte Schichtdicke beschränkt ist. Doch wußte man bisher keinen Rat. Nun ist es aber verständlich geworden, warum trotz der Anwesenheit von Natrium in der Chromosphäre keine Spektrallinien des Natriums beobachtet werden: In den gearteten Schichten ist der Druck so niedrig, daß bei der dort herrschenden Temperatur das Natrium vollkommen ionisiert ist; die D-Linien gehören dem normalen Atom an, die Spektrallinien des Natriumions liegen im nicht mehr beobachtbaren Ultravioletten. Umgekehrt ist die Intensität der D-Linien im Spektrum der kälteren Sonnenflecken wesentlich verstärkt: hier ist der Ionisationsgrad infolge der niedrigen Temperatur im Vergleich zu anderen heißen Stellen der Sonne herab-

gesetzt. Dies ist zweifellos eine besonders schöne Frucht der Sahaschen Theorie.

Das Fehlen von Spektrallinien eines Elementes im Spektrum eines Sternes darf also nicht als Fehlen des betreffenden Elementes in dem Sterne ausgelegt werden. Die heißesten Sterne zeigen deshalb nur die Linien der permanenten Gase, weil diese erst bei Temperaturen angeregt oder ionisiert werden, bei welchen die Metalle schon zu so hohen Ionisationsstufen abgebaut sind, daß die diesen „Energiezuständen“ zukommenden Spektren uns entweder noch nicht bekannt sind oder, in den meisten Fällen wohl, so weit im Ultravioletten liegen, daß sie bei der begrenzten Durchlässigkeit unserer Atmosphäre ( $\lambda$  etwa 300  $\mu\mu$ ) der Beobachtung nicht mehr zugänglich sind.

Ein weiteres interessantes Beispiel stellt der Wasserstoff dar; er ist zweiatomig  $\text{H}_2$ . Die Dissoziationsenergie von  $\text{H}_2$  in  $\text{H} + \text{H}$  ist angenähert bekannt. Das bekannte Spektrum des Wasserstoffs, die Balmer'sche Serie  $\text{H}_\alpha$  (rot)  $\text{H}_\beta$  (blau-grün)  $\text{H}_\gamma$  (blau) ... gehört nicht dem Molekül, sondern dem Atom an. Ein Spektrum des ionisierten Wasserstoffs  $\text{H}^+$  gibt es nicht: Das Ion enthält kein Elektron mehr es kann nicht in höher energetische Zustände übergeführt werden. Das Spektrum des Moleküls  $\text{H}_2$  ist ein Banden-, kein Linienspektrum. Die beiden Gleichungen



führen zu analogen Diagrammen wie die Gleichungen des Calcium. Die Atomlinien des Wasserstoffs müssen bei vollständiger Dissoziation am intensivsten sein, das wäre für einen Druck von 1 Atm. bei etwa 5000°, für  $\frac{1}{10}$  Atm. bei etwa 3500°. Oberhalb einer bestimmten Temperatur müssen alle Wasserstofflinien verschwunden sein: jetzt sind nur noch Ionen da, welche nicht mehr emissionsfähig sind. Gerade noch bei den heißesten Sternen (weil  $I$  sehr groß ist für H) finden wir diesen Fall: nicht fehlt der Wasserstoff diesen Sternen, wie man früher glaubte! Die physikalischen Zustände sind so, daß der Wasserstoff nicht mehr in emissionsfähigem Zustand vorhanden sein kann!

So hat man systematisch für viele Elemente die „Ionisierungsgleichgewichte“ durchgerechnet. Aus ihnen und den in den verschiedenen „Spektralklassen“ der Sterne enthaltenen Spektrallinien schließt man auf die Temperatur der Sterne, man kommt zu einer neuen Methode der Temperaturmessung, der Spektraltemperatur der Sterne.

Die folgende Tabelle gibt unter Hinzuziehung eines weiteren Beispieles, des Heliums und des ionisierten Heliums, die beobachteten Spektren der verschiedenen Sternklassen, ihre „Gesamtstrahlungstemperatur“ und ihre „Spektraltemperatur“.

Spektral-klasse	Licht	Gesamt-strahlungs-temperatur	Wasser-stoff	Calcium norm. Atom	$\text{Ca}^+$ Ion	Helium norm. Atom	Helium Ion	Spek-tral-tempe-ratur
P*, O		> 23 000	keine Atom-linien			keine Linien	maxi-male Intensität	24 000 22 000
B		{ 20 000 14 000			$\text{Ca}^+$ -Linien schwach	maxi-male Inten-sität		18 000 14 000
A	weiß	{ 11 000 9 000	Balmer-serie maximal	Ca-Linien schwach				12 000
F		7 500						9 000
G (Sonne)		{ 7 000 6 000 4 500			zuneh-mende Inten-sität			7 000
K			Balmer-serie schwach			maxi-male Inten-sität		
M (Sonnen-flecken)	rot	3 000		maxi-male Inten-sität	keine Linien			5 000 4 000

In der dritten Spalte sind Temperaturen für einige bestimmte Sterne gegeben, in der letzten die von Saha aus der Analyse der

\*) Z. T. Nebel mit einigen wenigen sehr hellen Emissionslinien.

Spektren der gleichen Sterne erschlossene „Spektraltemperatur“. Eine absolute Übereinstimmung ist nicht zu erwarten. Allein der Druck, dessen Kenntnis für die Berechnung des Gleichgewichts nötig ist, kann nur ganz schätzungsweise eingesetzt werden. Weiterhin müßte für eine genaue Rechnung berücksichtigt werden, daß immer eine sehr große Anzahl von Elementen gleichzeitig in verschiedenen Ionisierungsgraden vorhanden ist, welchen allen ein Bestandteil, nämlich das Elektron, gemeinsam ist. Und schließlich ist es ja gar nicht bewiesen, ob wirklich die Bedingungen des Gleichgewichtszustandes vorhanden sind: ja, es lassen sich Gründe dafür geben, daß die Berücksichtigung der Strahlung, welche ihrerseits auch ionisieren und angeregte Zustände schaffen kann, im einzelnen starke Modifikationen der nach der einfachen Annahme des thermischen Gleichgewichts berechneten Zustände bringen wird. Aber das ist vorerst ungewöhnlich im Vergleich zu dem sicher Erreichten: der Aufklärung des Zusammenhangs von Temperatur und Spektralemission der Sterne; der Ermittlung der physikalischen Zustände der Sterne durch die Analyse ihrer Spektren unter Zugrundelegung experimentell wohlgegründeter Vorstellungen über die Entstehung der Spektren und einfacher physikalisch-chemischer Überlegungen<sup>1)</sup>.

Wir müßten uns auf diese wesentlichsten Punkte beschränken; es ließe sich noch manches aus der Druckverschiebung der Spektrallinien, aus ihrer Breite, aus Polarisationserscheinungen über die Bedingungen auf fernen Weltkörpern sagen. Doch führt dies zu allzu speziellen Fragen. Aber es ist zu erwarten, daß die weitere Durchforschung der Sternspektren in Verbindung mit der Atom- und Spektraltheorie wesentlich eingehendere Angaben über die Zustände der Sterne zutage fördern wird.

[A. 41.]

## Zur Frage der Zusammensetzung des Urteerbenzins<sup>1)</sup>.

Von Prof. F. FRANK, Berlin und Dr. H. ARNOLD, Mülheim (Ruhr).

(Eingeg. 24.2. 1923.)

Die vorliegende Veröffentlichung ist auf folgende Weise zustande gekommen:

Die Maschinenfabrik Thyssen & Co. A.-G., Mülheim (Ruhr) hat an F. Frank auf seinen Wunsch eine Probe Urteerbenzin gesandt. Bei der Unterhaltung über die Untersuchungsergebnisse wurde eine weitgehende Übereinstimmung mit den Befunden des Mülheimer Laboratoriums festgestellt. Aus diesem Grunde haben die Autoren sich entschlossen, die Resultate gemeinsam zu veröffentlichen.

Das zur Untersuchung gelangte Benzin entstammt der Drehofenanlage der Maschinenfabrik Thyssen & Co. A.-G., Mülheim (Ruhr). Die durchgesetzte Kohle war von Zeche Lohberg bei Dinslaken geliefert worden. Der Drehofen hat einen Durchsatz von 100 t Kohle in 24 Stunden und eine Schmelztemperatur von 400—500°.

Das rohe Gasbenzin stellt eine stark nach Basen und Schwefelverbindungen riechende, gelblichbraune Flüssigkeit dar, die zum Teil leicht verdunstet, auf Papier jedoch einen deutlichen Fettfleck hinterläßt. Es hat ein spezifisches Gewicht von 0,783 und enthält 2% Basen und 3% saure Öle. Nach Entfernung der basischen und sauren Anteile ist das spezifische Gewicht 0,767. Beim Schütteln mit Dimethylsulfat zeigt sich, daß das Urteerbenzin nur 20% benzinartrige Paraffinkohlenwasserstoffe enthält, während 80% aus aromatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Zur näheren Untersuchung wurde das von Basen und sauren Ölen befreite Urteerbenzin<sup>2)</sup> einer sorgfältigen Fraktionierung mit dem Birektifikator (Bauart Golodetz) unterworfen. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	27—60°	24%	spez. Gew.	0,682
2.	60—80°	14%	"	0,720
3.	80—120°	24%	"	0,766
4.	120—180°	32%	"	0,866
5.	180—220°	5,6%	"	0,936
	Verlust	0,4%		

<sup>1)</sup> Ausführliche Angaben über die Sahaschen Untersuchungen siehe bei M. N. Saha, Ztschr. für Physik, Bd. IV, 40—55 [1921], sowie R. Enden, Physikal. Ztschr. 23, 490 [1922], wobei die Figuren entnommen sind; bzw. des ersten Teiles des Vortrages siehe W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie, Sammlung Vieweg, Bd. 58 [1921], sowie das bei Steinkopff-Dresden im Erscheinen begriffene Buch: Materie, Elektrizität und Energie (Entwicklung der modernen Atomistik).

<sup>2)</sup> Mitteilung aus dem Laboratorium der Maschinenfabrik Thyssen & Co., Mülheim, und dem Laboratorium für Handel und Industrie, Berlin.

<sup>2)</sup> Ein Teil des so behandelten Robbenzins wurde je einmal mit 1,2 und 3% Schwefelsäure gewaschen. Es ergaben sich 12% unlösliche und 13% lösliche Harze, die beim Abblasen zurückblieben. Dieselben sind balsamartig, trocknen gut bei dünnem Anstrich. Sie unterscheiden sich aber vom Cumaronharz.

Die erste Fraktion ist schwach gelblich. Sie ist leicht mit wenig Schwefelsäure wasserhell zu erhalten und verliert bei der Wäsche ein wenig am spezifischen Gewicht.

Die zweite Fraktion von 60—80° wurde mit rauchender Schwefelsäure gewaschen. Dabei wurde ein wasserhelles, wie Normalbenzin riechendes Produkt erhalten. Spezifisches Gewicht bei 15° 0,712, Brechungsexponent 1,400. Normalbenzin hat ein spezifisches Gewicht von 0,700, Brechungsexponent 1,3942/15° C.

Die dritte Fraktion von 80—120° wurde weitergehend mit Schwefelsäure gewaschen. Die Wäsche verlor normal mit 2% Säure ohne besondere Erwärmung, jedoch färbt sich die Säure besonders bei der ersten Wäsche stark rotbraun. Der Waschverlust beträgt noch nicht ganz 7%. Das Produkt wurde weiter, nach vorherigem Abblasen vom gelösten Harz, fein fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

75—90°	13,11%	Benzin	spez. Gew. 0,8376	Brechungsexponent 1,4564
90—95°	16,40%	"		
95—100°	20,50%	"		
100—105°	16,40%	"		
105—110°	12,00%	"	" 0,840	" 1,4423
110—115°	11,40%	"	" 0,841	" 1,4510
115—120°	4,0%	"		

Von diesen Fraktionen wurden besonders diejenigen geprüft, die Benzolkohlenwasserstoffe enthalten konnten. Es wurde festgestellt, daß keine Spur Benzol in dem Urteerbenzin nachweisbar war, ebenso wenig ließ sich Toluol identifizieren. Lediglich eine eben wahrnehmbare Färbung mittels Dracorubin trat in der Fraktion um 110° ein, wenn diese Fraktion durch dreimalige Destillation aus einem Vigreuxkolben angereichert war. Obwohl 10 l Gasbenzin mit einem Siedepunkt von 80—120° in dieser Weise aufgearbeitet wurden, gelang es weder das Toluol als Sulfosäure noch als Nitroderivat oder als Bromid zu isolieren. Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den Angaben, die Schütz<sup>3)</sup> in einer jüngst erfolgten Veröffentlichung gemacht hat. Schütz hat ebenso wie wir die Feststellung gemacht, daß die Kohlenwasserstoffe des Urteerbenzins zum großen Teil aromatischen und naphthenischen Charakter haben. Er hat aus dem bei seinen Arbeiten erhaltenen Teerbenzin sowohl Benzol als auch Toluol als solche isolieren können. Der Unterschied gegenüber unseren Befunden dürfte auf die bei Schütz etwas höhere Temperatur beim Schmelzvorgang zurückzuführen sein. Die um 100° höher liegenden Schmelztemperaturen können bereits einen erheblichen Anstieg der einfacheren aromatischen Kohlenwasserstoffe bewirken<sup>4)</sup>.

Die nächste Fraktion von 120—180° war deswegen besonders interessant, weil das spezifische Gewicht in diesem Anteil ganz besonders in die Höhe schnellte. Nach der Wäsche mit Schwefelsäure hatte das Produkt ein spezifisches Gewicht von 0,872. Es beginnt jetzt bei 128° zu sieden. Bis 150° geben 55% des gewaschenen Produkts oder 36% der Rohfraktion über. Der Rest siedet bis 180°, und zwar in beachtlichem Maße zwischen 150 und 160°.

Der erste Anteil bis 150° wurde für sich aufgearbeitet. Der Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen, nach der Schwefelsäuremethode bestimmt, beträgt nur noch 8%. Ein weiterer Teil dieser Fraktion wurde sulfuriert, das erhaltene Produkt über das Barium- und Natriumsalz in das Sulfamid verwandelt. Hierbei wurde in der Haupsache Metaxylol-Sulfamid mit einwandfreiem Schmelzpunkt und Stickstoff gewonnen.

Außerdem Metaxylol ist aber auch Paraxylol und Orthoxylol vorhanden. Diese wurden auf folgende Weise nachgewiesen<sup>5)</sup>:

Aus einem Liter Gasbenzin wurde durch dreimalige Fraktionierung im Vigreuxkolben der von 136—145° siedende Anteil herausfraktioniert. Er hatte ein spezifisches Gewicht von 0,836, während Meta- und Paraxylol ein spezifisches Gewicht von 0,86—0,87 haben. Die angereicherte Fraktion wurde mit Permanganat oxydiert und so in bekannter Weise Phthalsäuren gewonnen. Diese wurden nach dem Verfahren von Emil Fischer mit 3% Chlorwasserstoff enthaltenden Methylalkohol in die Methylester übergeführt. Hierbei schied sich zunächst der Methylester der Terephthalsäure ab, der weiter gereinigt schärfer den Schmelzpunkt, 140°, aufwies. Aus der Mutterlauge wurden bei weiterem Einengen der Ester der Isophthalsäure (Schmelzpunkt 64°) und die Orthophthalsäure gewonnen. Die letztere läßt sich mit wässriger Lauge vom Ester trennen und durch Überführung in ihr Anhydrid und in Fluorescein identifizieren. Die Menge der Xylole in dem Gasbenzin ist nicht groß, beträgt vielmehr nur 0,6% auf Gasbenzin bezogen. Das Verhältnis der Xylole zueinander stellt sich etwa wie folgt: o-Xylo 17, m-Xylo 45 und p-Xylo 38.

<sup>3)</sup> Ber. 56, 162.

<sup>4)</sup> F. Fischer, Brennstoffchem. 4, 50.

<sup>5)</sup> Arnold.