

aus Ionen und Ionenpaaren bzw. einzelnen Molekülen übergehen, die als Analoga der vorhin für wässrige Lösungen erörterten Komplexionen gelten können. Diese Möglichkeiten hat P. Walden auf Grund seiner bewundernswerten, umfassenden Untersuchungen an nicht-wässrigen Lösungen zuerst näher erörtert.

Er konnte dabei zeigen, daß im extremen Falle, an Lösungen von Tetraalkylammoniumjodiden in Lösungsmitteln sehr kleiner Dielektrizitätskonstante, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, noch ein geringes Leitvermögen zu beobachten ist, aber keine Siedepunkterhöhung mehr, also auch kein osmotischer Druck. In solchen Fällen halten sehr wenige freie Ionen neben den Dipolen des Lösungsmittels auch die Dipole der Ionenpaare der gelösten Salze um sich herum gefesselt; sind diese auch noch mechanisch gegeneinander verschiebbar, so sind sie doch durch die elektrischen Felder der Ionen ihrer Freiheit beraubt; es entstehen elektrostatische Systeme, die hinsichtlich der nach allen Seiten wirkenden elektrischen Bindungen gewisse Ähnlichkeit mit den Kristallen haben. So scheint sich die Kette der Erscheinungsformen von Elektrolyten zu schließen.

In deren Lösungen läßt uns die heut gewonnene Erkenntnis Ionensolvate erblicken, die sich, vermutlich über elektrostatisch gebundene Ionenpaare hinweg, bei immer stärker werdender Deformation der Elektronenbahnen zu einzelnen Molekülen zusammenschließen können, und solche wieder können sich an Ionen assoziieren, um mit ihnen zu komplexen Ionen durch koordinative Bindung vereinigt zu werden. In den Aktivitätskoeffizienten der gelösten Elektrolyte kommt die Summe aller dieser an ihren Ionen eintretenden energetischen Änderungen zum Ausdruck; nur bei kleiner Ionenkonzentration bestehen diese in der Hauptsache in den Wirkungen der interionischen Kräfte auf die freien Ionen. Mannigfache Erfahrungen machen es wahrscheinlich, daß wie in den Lösungen so auch im Schmelzfluß der Elektrolyte im allgemeinen die Ionen mit unpolaren Molekülen bzw. deren Assoziationsprodukten im Gleichgewicht stehen.

So ist die Entwicklung unserer Vorstellungen von der Natur des Elektrolyts nach einer vorübergehend vielleicht allzu einseitigen, rein physikalischen Betrach-

tungswise durch die Macht der Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen, die unsere Wissenschaft so schön macht, wieder in Bahnen zurückgelenkt, die mit der von Arrhenius eingeleiteten Betrachtungsweise verwandt sind. Auch hier hatte man schon lange, um mancherlei Besonderheiten gerecht zu werden, wenn auch nur vermutungsweise, die Annahme von Ionsolvaten und Ionenassoziationsprodukten herangezogen. Der heutige Fortschritt besteht darin, daß die Annahme eines so rätselhaften Vorganges wie des der elektrostatischen Dissoziation ersetzt ist durch eine neue und einheitliche Vorstellung über die Gleichgewichte, die einerseits zwischen den Ionen, andererseits zwischen den Ionen und den aus ihnen hervorgehenden Gebilden obwalten, und daß diese Vorstellung sich stützen kann auf die Erkenntnis der Natur der Ionen, der Wirksamkeit der interionischen Kräfte, der Dipolnatur der Moleküle der Lösungsmittel, der Deformation der Elektronenbahnen der Ionen und auf die Möglichkeit eines Einblicks in die Ionenanordnung in den Kristallen. Diese neuen Denk- und Forschungsmittel ergänzen in willkommener Weise die älteren der Untersuchung der Leitfähigkeit, des osmotischen und des elektromotorischen Verhaltens der Elektrolyte. Quantitativ können wir bis jetzt zwar nur die einfachsten Grenzsysteme, die hochverdünnten Lösungen starker Elektrolyte oder die schwächst ionisierten Lösungen der schwachen Elektrolyte ihrem Verhalten nach überblicken, in der Beurteilung der verwickelten Systeme konzentrierter Ionenlösungen oder -schmelzen sind wir noch durchaus auf die Phantasie angewiesen. Sie war es und ist es ja auch, die den Chemiker in der Erforschung der Konstitution organischer Verbindungen so glücklich geführt hat. Bleibt auch hier die exakte Erforschung der Erscheinungen das allein richtunggebende Moment für den Gang der Phantasie des Chemikers, so dürfen wir hoffen, daß trotzdem die streng mathematische Behandlung die Probleme der verwickelteren Elektrolyte noch nicht meistern kann, doch auch auf diesem schwierigen Gebiete sorgsamste Experimentierkunst vereint mit strengem, vergleichendem Denken dem Chemiker im Er-schauen der tieferen Zusammenhänge der Erscheinungen den beglückenden Lohn bringen wird. [A. 142.]

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. VII. Bedeutung der Spektroskopie für die chemische Forschung (2. Teil).

Von Dr. EUGEN RABINOWITSCH, Berlin.

(Eingeg. 30. Juni 1928.)

Im ersten Teil dieses Aufsatzes<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, wie man durch Analyse der Bandenspektren bekannter zweiatomiger Moleküle, wie O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> usw., die Dissoziationswärmen dieser Moleküle bestimmen kann. Wir wollen uns nun einigen andern, für die Chemie wichtigen Folgerungen aus der Untersuchung von Bandenspektren zuwenden.

### Entdeckung neuer Molekelarten auf spektralem Wege.

Im ersten Teil dieses Artikels hatten wir nur mit Spektren von Molekülen zu tun, die auch der präparativen Chemie wohlbekannt sind. Im allgemeinen läßt sich aber bei der Beobachtung einer Bandenemission oder -absorption in einer Spektralröhre gar nicht ohne weiteres angeben, welche Teilchen für diese Banden verantwortlich sind. Vielmehr hat sich erwiesen, daß die leuchtenden Teilchen mit den primär in das Rohr eingeführten Gasen und Dämpfen öfters nichts zu tun haben.

<sup>1)</sup> E. Rabinowitsch, Ztschr. angew. Chem. 41, 555 [1928].

Solange man noch nicht verstand, aus dem Spektrum selbst auf die Eigenschaften des dieses Spektrum erzeugenden Teilchens zu schließen, war es in vielen Fällen ganz unmöglich, das „Eigentumsrecht“ auch an den bekanntesten Bandenspektren einwandfrei festzustellen. In dem Handbuch der Spektroskopie von H. Kaiser findet man in dem im Jahre 1910 erschienenen 5. Band unter der Überschrift „Kohlenstoff“ neun verschiedene Bandenspektren angeführt, von denen je eins dem CO, dem CH und dem CN zugeordnet wird. Heute wissen wir<sup>2)</sup>, daß von allen diesen Spektren höchstens ein einziges (das sogenannte Swanspektrum) dem Element Kohlenstoff, d. h. der Molekel C<sub>2</sub>, zuzuordnen sei (auch dieses ist noch nicht ganz sicher, vielleicht gehört es dem CH = CH an); die übrigen Spektren entsprechen alle dem des CO, dem CN und dem CH.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Birge, Phys. Rev. 28, 1157 [1928].

Die Ursache der früheren Unsicherheit ist leicht zu verstehen: die in das Rohr eingeführten primären Produkte geben oft an sich gar keine Spektren in dem gewöhnlich zur Untersuchung gelangenden Spektralbeizirk. Dabei sind sie aber niemals vollkommen rein, und beim Durchlassen elektrischer Entladungen ist erst recht eine ganz unkontrollierbare Verunreinigung des Rohrinhaltens durch verschiedene Reaktions- und Dissoziationsprodukte nicht zu vermeiden. Etwas besser liegt die Sache bei der Untersuchung in Absorption, doch erweist sich auch hier die Empfindlichkeit der Spektralanalyse oft der Technik der Vakuumreinigung als überlegen. So groß die in der neuesten Zeit erreichten Leistungen der Vakuumtechnik auch sein mögen, die einzige sichere Methode zur Feststellung des Ursprungs der Bandenspektren in Gasen bleibt die Bestimmung der wichtigen Molekeleigenschaften und somit der Zusammensetzung der strahlenden oder absorbierenden Molekel aus dem Spektrum selbst.

Von den Methoden, die zur Feststellung des Ursprungs eines Bandensystems dienen können, ist diejenige am elegantesten und am sichersten, welche auf der Untersuchung des Isotopeneffekts beruht. Allerdings ist diese Methode nicht immer anwendbar und erfordert empfindliche spektrale Apparate. Sie beruht auf einer Überlegung, die wir am einfachsten an einem Beispiel erläutern: Im K-Dampf sind schon seit langem Banden in Absorption und Emission beobachtet worden. Solange der allgemeine Grundsatz, wonach jedes Bandenspektrum auf das Vorhandensein mehratomiger Molekülen hinweist, noch unbekannt war, sah man im Auftreten dieses Bandenspektrums nichts Auffallendes und schrieb es stillschweigend demselben einatomigen K-Dampf zu, dem das bekannte Linienspektrum angehört. Seit dem Entstehen der Quantentheorie der Bandenspektren im Jahre 1916 wissen wir, daß dies unmöglich ist. Es lag nahe, die Banden im K-Spektrum irgend einer Verunreinigung — vielleicht einem Hydrid KH? — zuzuschreiben. Pringsheim<sup>3)</sup> sprach 1921 zuerst die Vermutung aus, daß der Ursprung dieses Bandenspektrums sowie der analogen Banden im Na-Dampf in der Existenz von Doppelmolekülen K<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub> zu suchen ist. Ein einwandfreier Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich aus der Überlegung, daß die K<sub>2</sub>-Molekel in zwei Formen existieren muß: nämlich als K(39)K(41) und K(39)K(39). (Die Form K(41)K(41) kann zunächst infolge der relativen Seltenheit des Isotopen K(41) unbeachtet gelassen werden.) Die beiden isotopen K<sub>2</sub>-Moleküle haben gleiche Kernabstände d in ruhendem Zustand der Molekel (da diese nur vom Bau der Elektronenhülle abhängen), aber verschiedene Massen. Also ist auch das Trägheitsmoment der beiden Moleküle

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot d^2 = \mu \cdot d^2$$

wo  $\mu$  die sogenannte „reduzierte Masse“ der Molekel darstellt, verschieden. Nun haben wir schon im ersten Teil dieses Aufsatzes erwähnt, daß die feinsten Stufen in einem Bandentermsystem durch verschiedene Anzahl der Rotationsquanten bedingt sind, die eine Molekel in gegebenem Elektronen- und Schwingungszustand besitzen kann. Nach den Grundlagen der Quantentheorie wird aber die Größe des Rotationsquants durch die Größe des Trägheitsmoments bestimmt; d. h., die beiden isotopen Moleküle haben verschiedene Rotations-

<sup>3)</sup> P. Pringsheim, „Fluorescenz und Phosphorescenz“, Springer 1921, S. 52.

tionsquanten, jede Bandenlinie und jeder Bandenterm spaltet sich infolge dieser Verschiedenheit in zwei nahe aneinander gelegene Linien (bzw. Terme) auf. Ein analoger Isotopeneffekt tritt natürlich auch bei jeder andern Zusammensetzung der Molekel auf, z. B. sind auch für ein K-Hydrid zwei Formen, K(39)H und K(41)H, mit verschiedenen Trägheitsmomenten zu erwarten, doch kann man aus der oben angeschriebenen Formel für das Trägheitsmoment leicht ablesen, daß die relative Differenz der Trägheitsmomente für die beiden Moleküle K, unvergleichlich größer ist als für die beiden Moleküle KH; entsprechend ist im K<sub>2</sub>-Spektrum ein viel größerer Isotopeneffekt zu erwarten. Ritschl und Villars<sup>4)</sup> haben neuerdings diesen Effekt an K-Banden ausgemessen, und in voller Übereinstimmung mit dem für K, berechneten gefunden. Ähnliche Beweise sind für andere Banden zweifelhaften Ursprungs schon früher von verschiedenen Forschern — insbesondere von Mulliken — geliefert worden.

Auch wenn kein Isotopeneffekt beobachtet worden ist, kann man aus der Größe des Trägheitsmoments, welches man aus der Analyse einer Bande berechnet hat, einiges über ihren mutmaßlichen Ursprung entnehmen. Wiederum ein Beispiel: im Spektrum des Hg-Dampfes hat man Banden von zwei verschiedenen Arten beobachtet; die einen haben weit voneinander abstehende Linien, haben also einen relativ großen Schwingungsquant, und dementsprechend ein relativ kleines Trägheitsmoment. Die zweiten Banden sind bis jetzt auch in empfindlichen Apparaten nicht in einzelne Linien aufgelöst worden; wenn man sie nicht als „echte“ kontinuierliche Banden auffassen will (was an sich nicht ohne weiteres abzuweisen ist), so muß man annehmen, daß sie aus äußerst nahe aneinanderliegenden Linien bestehen, also von einer Molekel mit einem sehr hohen Trägheitsmoment stammen. Da für die Größe d, die Entfernung der beiden Kerne in der Molekel voneinander, nach verschiedensten Beobachtungen keine große Variationsmöglichkeit besteht (diese Größe ist immer von der Ordnung  $10^{-8}$  cm), so muß man annehmen, daß die ersten Banden einer Verbindung des Hg-Atoms mit einem sehr leichten Atom, die zweiten einer Verbindung mit einem sehr schweren Atom entsprechen; und so wird die Zurückführung beider Bandensysteme auf die Verbindungen HgH und Hg<sub>2</sub> nahegelegt.

In manchen Fällen, wenn eine genügende Anzahl von Bandenspektren homologer Elemente untersucht worden ist, lassen sich auch mehr oder weniger quantitative Regeln über die Änderung des Trägheitsmoments analog gebauter Moleküle im periodischen System aufstellen; diese können dann zur Aufklärung des Ursprungs noch nicht eingeordneter Bandenspektren herangezogen werden. Um die Aufstellung solcher Gesetzmäßigkeiten im periodischen System hat sich besonders Mecke<sup>5)</sup> verdient gemacht.

Auf die angedeutete Weise gelang es, über 100 verschiedene Bandenspektren bestimmten Molekülen zuzuordnen. Wenn man nun das auf diese Weise entstandene Bild übersieht, so kommt das Ergebnis besonders für einen Chemiker sehr merkwürdig vor. Zunächst einmal gehören alle bis jetzt einwandfrei eingeordneten Gas-Bandenspektren den zweiatomigen Molekülen an. Die Chemie kennt nur eine relativ ge-

<sup>4)</sup> Naturwiss. 16, 219 [1928].

<sup>5)</sup> R. Mecke, Ztschr. Physik 42, 390 [1927]. R. Mecke u. M. Guillory, Physikal. Ztschr. 28, 479, 514 [1927].

ringe Anzahl solcher Moleküle. Die Spektroskopie erhöht die Anzahl solcher einfachsten möglichen Moleküle um ein Vielfaches. Nun könnte man sagen, daß es sich dabei um unstabile, in sehr kleinen Mengen entstehende Moleküle handelt, die für die Chemie belanglos seien. Demgegenüber muß aber erwähnt werden, daß erstens solche Moleküle als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen unter Umständen eine große Rolle spielen dürften, und zweitens ist es sehr wichtig, daß es sich dabei nicht um irgendwelche komplizierte Anlagerungsprodukte handelt, wie man sie in der Reaktionskinetik so oft zur Erklärung des Reaktionsverlaufs heranziehen gezwungen ist, sondern um einfachste mögliche paarweise Kombinationen der Atome, von denen jede Theorie der chemischen Bindung aus gehen muß. Die präparative Chemie kennt zahlreiche metastabile Moleküle, die nur durch ihre Trägheit für die Chemie „gerettet“ werden. Die „spektroskopischen“ Moleküle sind, wenigstens wenn man von den freien Atomen ausgeht, endotherm und sind entweder stabil oder nur insofern metastabil, als andere kompliziertere Verbindungen noch energieärmer sind, wie etwa  $\text{CH} \cdot \text{CH}$  energieärmer ist als das spektroskopisch beobachtete  $\text{CH}$ . Für die Theorie der chemischen Bindung ist aber zunächst am wichtigsten, festzustellen, welche Atompaare sich untereinander überhaupt verbinden können, mit welcher Wärmetönung, und welche Art der Bindung in jedem Einzelfall vorliegt — polare oder unpolare. Die Spektroskopie liefert nicht nur den Nachweis der Existenz zahlreicher einfacher Verbindungen, sondern auch die gegenseitige Entfernung der beiden Kerne im Molekельverband, die Dissoziationsarbeit und, wie wir weiter unten sehen werden, auch gewisse Anzeichen für die Art der Bindung. Deshalb erleben wir die inerträgliche Erscheinung, daß für die Ausdehnung der modernen quantentheoretischen Atombauforschung auf chemische Probleme, d. h. auf Probleme des Molekellebens, die wenigen und noch sehr unvollständigen Ergebnisse der „Spektrochemie“ wichtiger werden als das gewaltige Material der eigentlichen Chemie, welches im vorliegenden Stadium zu solcher Ausnutzung größtenteils noch ungeeignet ist.

#### Doppelmoleküle chemischer Elemente.

Die erste Gruppe der neuen, spektroskopisch entdeckten Moleküle bilden die zweiatomigen Moleküle der Elemente, die früher als streng einatomig galten, nämlich der Metaldämpfe und des Heliums. Am besten sind von diesen Molekülen die der Alkalimetalle erforscht. Wir zählen bequemlichkeitshalber auch „gemischte“ Moleküle, wie  $\text{KNa}$ , zur selben Gruppe.

Die Banden des K und Na sind schon vor 20 Jahren von Wood und Mitarbeitern beobachtet worden. Barratt<sup>9)</sup> entdeckte 1924 neue Banden im K-Na-Gemisch und schrieb sie einer Verbindung  $\text{KNa}$  zu. Smith<sup>10)</sup> untersuchte die „Feinstruktur“ dieser Banden und berechnete daraus durchaus plausible Trägheitsmomente für die drei Moleküle  $\text{K}_2$ ,  $\text{Na}_2$  und  $\text{KNa}$ . Die Bestimmung der Dissoziationswärmen dieser drei Moleküle wurde durch die Arbeiten von Loomis<sup>11)</sup>, Frederickson, Watson und

<sup>9)</sup> S. Barrat, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 103, 221 [1924].

<sup>10)</sup> H. G. Smith, ebenda 106, 400 [1924].

<sup>11)</sup> Loomis, Phys. Rev. 29, 607 [1927]; 31, 323 [1928].

Rinker<sup>12)</sup> und Ritschl und Villars (l. c.) ermöglicht, die Bandenkantenformeln aufzustellen und daraus nach den im ersten Teil dieses Aufsatzes beschriebenen Methoden die Energie extrapolierten, die einem Zerfall der Molekel in ein normales und ein angeregtes Atom entsprechen sollte. Durch Abziehen der bekannten Anregungsenergien der Alkaliatome konnte die Bildungsenergie der Moleküle aus zwei normalen Atomen berechnet werden. Carelli und Pringsheim<sup>13)</sup> bestimmten die Dissoziationsenergie des K, auf eine andere Weise, indem sie die Abnahme der Intensität der K-Banden mit wachsender Temperatur untersuchten. Sie berechneten dabei für die Gleichgewichtskonzentration der  $\text{K}_2$ -Moleküle im gesättigten K-Dampf bei  $550^\circ$  abs.  $3,10^{-3}$ , bei  $1000^\circ$  abs.  $2,10^{-2}$ . Die Bildungswärme der Alkalimoleküle ist aber, trotz dieser sehr geringen Gleichgewichtskonzentration, nicht klein. Folgende Tabelle 3 enthält die Dissoziationswärmen, daneben die aus den Trägheitsmomenten berechneten Entfernungen der Atomkerne voneinander.

Tabelle 3.

Konstanten der Alkalimoleküle.

Entfernung der Kerne d in Angström	Bildungswärme (spektral) Volt	kcal/Mol
$\text{K}_2$ . . . . .	3,07	15,5
$\text{KNa}$ . . . . .	2,14	26,7
$\text{Na}_2$ . . . . .	1,12	30,8
		1,0**) 23,0

\*) Nach Carelli u. Pringsheim, l. c.

\*\*) Nach Loomis, l. c.

Aus den letzten beiden Zahlen, die aus denselben Beobachtungen abgeleitet sind, kann man ersehen, wie groß der Grad der Ungenauigkeit bei der Extrapolation der Dissoziationswärme in den Fällen ist, wo die beobachteten Bandenkanten nicht nahe genug an die zu extrapolierende Konvergenzgrenze reichen.

Außer im K und Na treten nach Narayan und Gunaiya<sup>14)</sup> besondere Bandenspektren noch im Li-Dampf, nach Barratt<sup>12)</sup> in Dampfgemischen von Magnesium mit Na, K, Rb, Cs auf, so daß man auf die Existenz von Molekülen von der Zusammensetzung  $\text{Li}_2$ ,  $\text{MgNa}$ ,  $\text{MgK}$ ,  $\text{MgRb}$ ,  $\text{MgCs}$  schließen dürfte.

Die Bildung der Doppelmoleküle von Alkalimetallen ist vom Standpunkt der modernen Valenztheorie durchaus verständlich. Die Atome der Alkalien haben, genau wie das Wasserstoffatom, ein äußeres Valenzelektron außerhalb der abgeschlossenen Elektronenschalen. Nach der Theorie der homöopolaren Valenz von Heitler und London<sup>15)</sup> sowie nach der älteren mehr empirischen Auffassung von Lewis<sup>16)</sup> haben solche isolierte Elektronen die Neigung, sich zu stabilen Elektronenpaaren zusammenzufügen. Allerdings besteht daneben das Bestreben, das überflüssige Elektron überhaupt abzugeben und sich dann polar zu betätigen, und zwar scheint beim Wasserstoff die Neigung zur Betätigung der unpolaren Valenz, bei den Alkalimetallen die zur polaren Bindung stark zu

<sup>9)</sup> Frederickson, Watson u. Rinker, Phys. Rev. 29, 917 [1927].

<sup>10)</sup> Carelli, P. Pringsheim, Ztschr. Physik 44, 643 [1927].

<sup>11)</sup> Narayan, Gunaiya, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 106, 51 [1924].

<sup>12)</sup> Barratt, ebenda 109, 194 [1925].

<sup>13)</sup> Heitler, London, Ztschr. Physik 44, 455 [1927]; 46, 455 [1928]; 47, 835 [1928].

<sup>14)</sup> G. N. Lewis, „Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle“, Deutsche Ausgabe, Braunschweig 1927.

überwiegen, doch ist dies nur ein rein quantitativer Unterschied. Wenn kein Abnehmer für das Valenzelektron in der Nähe vorhanden ist, müssen sich demnach auch die Alkalimetalle als homöopolar einwertig erweisen.

Bandenspektren sind aber auch in den Dämpfen der zweiwertigen Metalle Hg und Cd beobachtet worden. Besonders bekannt sind die Banden des Quecksilbers, von denen oben schon einmal die Rede war. Das bekannte grüne Leuchten der Hg-Dämpfe etwa in einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe ist auf diese Banden zurückzuführen. Franck und Grotian<sup>15)</sup> und Rayleigh<sup>16)</sup> wiesen nach, daß diese Banden auch in Absorption auftreten; also werden die entsprechenden Moleküle im Quecksilberdampf nicht erst durch die elektrische Entladung erzeugt. Franck und Grotian<sup>17)</sup> vermuteten aber zuerst, daß sie aus optisch angeregten Hg-Atomen entstehen, doch wurde diese Hypothese dadurch widerlegt, daß man die Bandenabsorption und Fluoreszenz auch beobachten konnte, wenn das einfallende Licht keine von Quecksilberatomen absorbierbare Strahlen enthielt. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß im Quecksilberdampf vor jeder äußeren Einwirkung schon zweiatomige Moleküle vorhanden sind. Franck und Grotian<sup>18)</sup> und Koernercke<sup>19)</sup> untersuchten die Änderung der Intensität der Hg-Banden mit zunehmender Temperatur und fanden, daß diese nur sehr langsam erfolgt. Daraus berechneten sie eine sehr kleine Bindungsenergie der Hg-Moleküle, nämlich

$$D(Hg_2) = 1,4 \text{ kcal.}$$

Entsprechend klein müßte auch die Gleichgewichtskonzentration der Hg<sub>2</sub>-Moleküle sein (etwa  $2,10^{-7}$  mm Hg<sub>2</sub>-Druck bei 200°). Die Absorptionsfähigkeit dieser wenigen Hg-Moleküle müßte erstaunlich groß sein, weil sie bei dieser verschwindenden Konzentration sich doch empfindlich im Spektrum äußern.

Da die Bindung der beiden Hg-Atome in der Molekel nur sehr lose ist, so ist es verständlich, daß — wie besonders in einer neueren Arbeit von Houtermans<sup>20)</sup> gezeigt wird — die angeregten Zustände der Molekel sich dicht an die angeregten Zustände des Atoms anschließen und daher auch die Banden jeweils in Anschluß an die charakteristischen Linien des Hg-Spektrums auftreten. Dasselbe ist in dem weniger untersuchten Bandenspektrum des Cadmiums der Fall.

Die Metalle der Hg-Gruppe haben zwei äußere Elektronen in einer abgeschlossenen Gruppe. Es ist daher nach der heutigen Valenztheorie keine Möglichkeit zur Bildung von homöopolaren Verbindungen vorhanden. Eine solche wäre erst beim Zusammentreffen zweier angeregter Atome möglich. Die ersten Anregungsstufen dieser Elemente liegen aber viel zu hoch, damit schon bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur angeregte Atome durch thermische Zusammenstöße entstehen könnten. Die Bildung der zweiatomigen Moleküle muß also auf die Wirksamkeit irgendwelcher anderen atomaren Bindungskräfte zurückgeführt werden — etwa auf die van der Waals-

<sup>15)</sup> Franck, Grotian, Ztschr. techn. Physik 3, 194 [1922].

<sup>16)</sup> Lord Rayleigh, Proceed. Roy. Soc., London, 108, 262 [1925]; 111, 456 [1926]; 114, 620 [1927]; Naturwiss. 119, 387, 423, 778 [1927].

<sup>17)</sup> Franck, Grotian, Ztschr. Physik 4, 89 [1921].

<sup>18)</sup> Koernercke, ebenda 33, 219 [1925].

<sup>19)</sup> Houtermans, ebenda 41, 140 [1924].

schen Kohäsionskräfte („unwahre Bindung“ in der von Franck gelegentlich benutzten Terminologie). In Übereinstimmung mit dieser Auffassung wäre die äußerst kleine Bindungsenergie (beim Hg etwa 20mal kleiner als beim Na).

Die Frage nach der Natur der Hg-„Moleküle“ ist alles andere als geklärt; in der neuesten Zeit sind wieder viele Arbeiten darüber erschienen, die noch zu keinem abschließenden Ergebnis gelangten<sup>20)</sup>.

Analog dem Hg hat auch das Edelgas Helium zwei äußere Elektronen, und auch in diesem Gas konnte Goldstein 1913 ein Bandenspektrum entdecken. Nach Mulliken<sup>21)</sup> folgt aus diesem Spektrum

$$D(He_2) = 1,05 \text{ Å.}$$

Entsprechend dieser relativ großen Entfernung der Kerne voneinander ist die Bindung recht locker, und die Banden laufen daher deutlich parallel den Linien des He-Atomspektrums. Auch hier wäre eine homöopolare Bindung nur zwischen zwei angeregten Atomen zu erwarten; so wurden die Banden denn auch gedeutet, und diese Deutung ist in diesem Falle noch nicht widerlegt, da man die He-Banden vorerst nur in der Emission beobachtet hat. Allerdings wären Absorptionsbanden nur in der Gegend des extremen Ultravioletts zu erwarten, in Anschluß an die Absorptionslinien des He-Atoms.

Schließlich ist zu erwähnen, daß nach Oldenberg<sup>22)</sup> in Gemischen von Hg-Dampf mit Ar und Kr neuartige Banden auftreten, die er den Verbindungen HgAr und HgKr zuzuschreiben zu müssen glaubt, welche von einem angeregten Hg-Atom und einem unangeregten Edelgasatom gebildet werden, was wiederum nur als eine „unwahre Bindung“ deutbar wäre.

#### Spektroskopisch entdeckte Hydride, Oxyde und Nitride.

Die präparative Chemie kennt drei Arten von einfachen Hydriden<sup>23)</sup>: die flüchtigen Hydride, deren Existenz auf die Elemente beschränkt ist, welche höchstens vier Stellen vor einem Edelgas stehen (sogenannte „Panethsche Regel“), des weiteren salzartige Hydride, welche von den Elementen in den ersten Gruppen des periodischen Systems gebildet werden (LiH usw.), und schließlich metallartige Hydride, wie CuH. In den ersten (HCl, CH<sub>4</sub> usw.) nimmt man unpolare, in den zweiten polare Bindungsart an; die Natur der dritten ist ebensowenig aufgeklärt wie die der Legierungen im allgemeinen. Jedenfalls bilden für die präparative Chemie die flüchtigen und salzartigen Hydride zwei getrennte, in ihren Eigenschaften stark verschiedene Gruppen von Verbindungen.

Die spektrale Forschung hat in der letzten Zeit bei einer großen Zahl von neuen Elementen die Fähigkeit festgestellt, sich unter Energiegewinn mit dem Wasserstoffatom zu Hydriden vom Typus H zu vereinigen. Die Erforschung dieser Hydridspektren ist in vielen Fällen noch nicht weit genug vorgeschritten, um eine Aussage darüber zu ermöglichen, wie sich diese „spektroskopischen“ Hydride zu den beiden Klassen der „chemischen“ verhalten. Doch möchte ich den allgemeinen Eindruck,

<sup>20)</sup> Pringsheim, Terenin, ebenda 47, 330 [1928]. Rayleigh, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A [1928].

<sup>21)</sup> Mulliken, Proceed. National Acad. Sciences, Washington, 12, 158 [1926].

<sup>22)</sup> Oldenberg, Ztschr. Physik 47, 184 [1928].

<sup>23)</sup> Siehe z. B. Paneth, Rabinowitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1138 [1925]. Hüttig, Ztschr. angew. Chem. 39, 67 [1926].

den man bei der Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse gewinnt, dahin formulieren, daß der scharfe Unterschied zwischen den beiden Gruppen hier verschwunden ist. Im kondensierten Zustand ist ein Hydrid entweder polar (salzartig) oder unpolär (flüchtig). Im Gaszustand wird man zwar spektral unterscheiden können (s. weiter unten), ob die Molekel in ihrem Grundzustand als polar oder unpolär zu bezeichnen ist; bei einer Anregung kann aber eine polare Molekel unpolär werden und umgekehrt, und man kann sich leicht Fälle vorstellen, wo der unpolare Zustand sich vom polaren energetisch nur wenig unterscheiden läßt.

Die spektral entdeckten Hydride werden wohl oft in bezug auf einatomigen Elementdampf und molekularen Wasserstoff endotherm und daher metastabil sein. In diesem Falle wird man ihre Bildung nur bei der Einwirkung elektrischer Entladungen erwarten können. Die Hydride des Kupfers, Silbers und Goldes wurden aber neuerdings von Hulthén und Zumstein<sup>24)</sup> in Absorption spektral beobachtet, allerdings bei Temperaturen von über 1000°. Die Affinität dieser Atome zum Wasserstoff ist also groß genug, um bei dieser Temperatur schon die Bindung der H-Atome in der H<sub>2</sub>-Molekel zu sprengen.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der spektroskopisch untersuchten Hydride sowie der auf gleiche Weise festgestellten zweiatomigen Oxyde, Nitride und Halogenide. Auch hier handelt es sich meist um Verbindungen, die für die präparative Chemie nicht existieren.

Tabelle 4.  
Hydride, Oxyde, Nitride und Halogenide mit bekannten  
Bandenspektren.  
(d = Kernentfernung in Ångström.)

#### Hydride.

	d		d		d
HH	0,75	NaH	1,80	CuH	1,47
CH	1,20			AgH	1,63
NH	1,05	MgH	1,71	AuH	1,73
OH	0,97	CaH	2,01		
FH	0,92	ZnH	1,61	AlH	1,66
ClH	1,26	CdH	1,78		
BrH	1,41	HgH	1,77		

Oxyde: HO (0,97); BO (1,06); CO (1,27), NO (1,16), O<sub>2</sub>, SiO, SO, BeO, CaO, SrO, BaO, AlO, ScO, TiO, VO, BiO, CrO, MnO.

Nitride: CN (1,77); SiN (1,55), N<sub>2</sub>.

Halogenide: HF, HCl, HBr, CuF, CuCl, CuBr, CuJ, MgF, MgCl, MgBr, CaF, CaCl, CaBr, CaJ, SrF, SrCl, SrBr, SrJ, BaF, BaCl, BaBr, BaF, SnCl, NaCl, NaBr, NaJ, KJ, CsJ, KBr, KCl, AgBr, AgCl, AgJ, TlBr, TlJ, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, ClBr.

Man sieht aus Tabelle 4, wie regelmäßig sich der Abstand des H-Atoms vom Zentrum des hydridbildenden Atoms beim Fortschreiten im periodischen System ändert. Er nimmt in jeder Periode mit zunehmender Kernladung ab und steigt sprunghaft beim Übergang zu einer neuen Periode.

Die Dissoziationswärmen sind für die meisten dieser Verbindungen leider noch nicht berechnet worden, wenn auch Bandkantenformeln schon vielfach aufgestellt wurden.

#### Spektren von Salzdämpfen; Unterscheidung von polaren und unpolaren Molekülen im Gaszustand.

Die spektrale Untersuchung der Salzdämpfe ist noch relativ wenig vorgeschritten, doch sind auch hier schon zahlreiche zweiatomige Verbindungen festgestellt worden, die der gewöhnlichen Chemie unbekannt sind

<sup>24)</sup> Hulthén, Zumstein, Physiol. Rev. 28, 13 [1928].

(s. Tabelle 4). Ein besonderes Interesse beansprucht hier aber die Frage nach der spektralen Unterscheidbarkeit zwischen der polaren und unpolaren Bindung, da dieses Problem gerade am Beispiel einiger zweiatomiger Halogenide von Franck und seinen Mitarbeitern in Angriff genommen wurde. Unter den zweiatomigen Halogeniden finden sich solche, die als Muster polarer Verbindungen gelten (NaCl usw.), daneben aber Verbindungen, wie HCl, CuCl usw., die nach vielen Merkmalen<sup>25)</sup> als unpolär aufzufassen seien. Wir möchten zunächst den Begriff der Polarität in Anwendung auf zweiatomige Moleküle genauer definieren, denn das Wort „polar“ wird in zwei verschiedenen Bedeutungen verwendet, was manchmal zu Mißverständnissen führt. Die Spektroskopiker, besonders die Ultrarotforscher, haben sich daran gewöhnt, alle Moleküle als polar („heteropolar“) zu bezeichnen, die ultrarote Absorptionsspektren besitzen und daher einen Dipol tragen müssen (d. h. Moleküle, in welchen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung nicht ganz zusammenfallen). Die Ultrarotspektren ent-

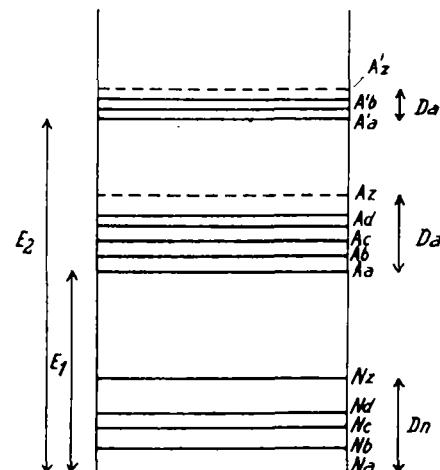


Abb. 3.

sprechen nämlich dem in Abb. 1 auf S. 556 durch 1 bezeichnetem Pfeilsystem; nach dem auf S. 558 Gesagten bedeutet dieses Pfeilsystem nur bei Molekülen mit einem elektrischen Dipolmoment wirkliche spektrale Übergänge. Es wird also der Begriff „polare Moleküle“ mit dem Begriff „Dipolmoleküle“ identifiziert; von diesem Standpunkt aus sind z. B. die Halogenwasserstoffe typische polare Moleküle. Wir wollen aber mit „polar“ diejenigen Moleküle bezeichnen, die beim unendlich langsamen („adiabatischen“) Auseinanderziehen der beiden Kerne ohne Quantensprung in zwei Ionen (und nicht in zwei neutrale Atome) zerfallen. (Franck spricht daher statt von „polaren“ und „unpolaren“ von „Atommolekülen“ und „Ionennmolekülen“). Wir werden sehen, daß die Spektroskopie bei einer solchen Definition der Polarität über den Charakter der Bindung in jedem Einzelfall einiges aussagen kann.

In reiner Form kann der Versuch des Auseinanderziehens einer Molekel natürlich nicht ausgeführt werden. Franck und Mitarbeiter glauben aber trotzdem, ein Kriterium zur spektralen Unterscheidung der polaren Bindung von der unpolaren gefunden zu haben. Bei der Untersuchung der im sichtbaren Spektralbezirk gelegenen Banden haben wir es, nach den im ersten Teil

<sup>25)</sup> Siehe über HCl z. B. Paneth, Rabinowitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1138 [1925].

dieses Aufsatzes auseinandergesetzten Auffassungen, stets mit einer Überlagerung von Schwingungs- und Rotationsquantensprüngen über einen Elektronenkonfigurationsprung der Molekel zu tun. (Elektronensprung  $E_e +$  Rotationssprung  $Aa \rightarrow Ab, Ac$  usw. in Fig. 3.) Bei einer Molekel, die aus zwei neutralen Atomen aufgebaut ist (wie es bei den im ersten Teil behandelten Molekeln  $N_2, O_2$  usw. der Fall war) muß die Dissoziation nach einer Anregung der Molekel (d. h. die Konvergenzstelle  $Az$ ) dem Zerfall in zwei Atome entsprechen, von denen mindestens eines angeregt ist. (Die Vorstellung, wonach die Molekel durch adiabatische Annäherung zweier normaler, unangeregter Atome entstehen kann, bedeutet nichts anderes, als daß bei einer solchen Annäherung keine Quantensprünge erfolgen; umgekehrt kann man daraus folgern, daß wenn man eine solche Molekel zuerst durch einen Quantensprung anregt, man dann durch adiabatische Auseinanderziehung unmöglich zwei normale Atome bekommen kann). Bei einer polaren („ionen“)-Molekel kann man sich dagegen vorstellen, daß durch einen Quantensprung in der Molekel das Valenzelektron vom Anion zurück zum Kation übergeht, die gesamte Molekel also aus einer polaren in eine unpolare (weniger fest gefundene) Form übergeführt wird. Bei einer polaren Molekel ist also der Fall denkbar, daß, während die Reihe der untersten Schwingungszustände  $Na, Nb, Nc$  zu einer Dissoziation der Molekel in zwei Ionen führen müßte, die Reihe der Schwingungszustände oberhalb des ersten angeregten Zustandes  $Aa, Ab, Ac$  zu einer Dissoziation in zwei normale und neutrale Atome führt. Erst die dritte Anregungsstufe  $A'a, A'b$  usw. entspricht dann Schwingungen, welche letzten Endes zur Bildung eines normalen und eines angeregten Atoms führen, wie dies bei unpolaren Molekülen schon bei der ersten Anregungsstufe der Fall ist. (Natürlich ist diese Reihenfolge der angeregten Zustände nicht a priori notwendig; auch ließe sich bei unpolaren Molekülen ein entsprechender Prozeß in umgekehrter Richtung — nämlich eine Verwandlung der unpolaren Form durch Anregung in eine weniger feste polare — denken; doch hat sich empirisch durch Versuche an typisch polaren Molekülen gezeigt, daß hier solche Umwandlungen tatsächlich schon als erste Stufe der Anregung der Molekel auftreten.)

Die Nachprüfung dieser ganzen Auffassung ist in den Fällen möglich, wo die Dissoziationsenergie des Salzes, die Anregungsenergien, Ionisationsspannungen und Elektronenaufinitaten der Atome bekannt sind; eine genaue quantitative Bestätigung ist auf diese Weise noch nicht erbracht worden, doch zeigt sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung, die ein Vertrauen zu der ange deuteten Franck'schen Hypothese ermöglicht. Ganz grob kann man sagen, daß das Franck'sche Kriterium der Polarität behauptet: eine polare Molekel zeigt in der sichtbaren Gegend mindestens zwei Absorptionsgebiete, wovon das erste einem Zerfall in zwei normale Atome entspricht, während die nachfolgenden zu angeregten Zerfallsprodukten führen; bei unpolaren Molekülen fehlt das erste Absorptionsgebiet.

Franck hat, zusammen mit Kuhn und Rolleffson<sup>26)</sup> auf diese Weise die Alkalihalogenide  $NaJ, KJ, CsJ, NaBr, KBr, KCl$ , später<sup>27)</sup>  $AgJ$ , dann<sup>28)</sup> auch  $AgBr$

<sup>26)</sup> Franck, Kuhn, Rolleffson, Ztschr. Physik 43, 155 [1927].

<sup>27)</sup> Franck, Kuhn, ebenda 43, 164 [1927].

<sup>28)</sup> Dieselben, ebenda 44, 607 [1927].

und  $AgCl$  untersucht. Schlüsse über die Bindungsart der Halogenwasserstoffe können aus der Untersuchung von Bonhoeffer und Steiner<sup>29)</sup> gezogen werden (vgl. auch die soeben erschienene Arbeit von Kondratjew<sup>30)</sup>). Das wichtige Ergebnis dieser Arbeiten lautet, daß nur die Alkalihalogenide in ihrem Grundzustand polar gebaut sind, daß dagegen die Silber- und Wasserstoff-Halogenide in Gasform als unpolar angesehen werden müssen.

Diese Untersuchungen stehen erst in den Anfängen. Wir können aber schon ahnen, daß die berufen sein werden, zusammen mit der fortschreitenden Systematisierung der Bandenspektren und der quantenmechanischen Deutung der Valenzkräfte, unsere Vorstellungen über die Natur der chemischen Bindungskräfte auf eine genauere und gesichertere Grundlage zu stellen.

Wir können hier auf zahlreiche andere, für die Chemie ebenso wichtige Folgerungen aus der Analyse der Spektren nicht mehr eingehen. Wir erwähnen nur die Arbeiten über die Systematik der angeregten Zustände der Moleküle, die zur Aufstellung einer weitgehenden Parallelität zwischen bestimmten Atomen einerseits und Molekülen mit gleicher Gesamtzahl von „äußeren“ Elektronen andererseits geführt hat (s. besonders die Arbeiten von Birge<sup>31)</sup> und von Mulliken<sup>32)</sup>). So sollen z. B. die Moleküle  $BO, CN, CO+$  nach Mulliken „Na-ähnlich“ sein, da sie ebenso wie  $Na$  neun äußere Elektronen enthalten, von denen acht zu einer „abgeschlossenen“ Achterschale vereinigt werden, während das neunte als „Leuchtelektron“ außen bleibt. Somit erhalten die früher in mehr unbestimmter, empirischer Form aufgestellten Behauptungen über „Atomähnlichkeit“ bestimmter Moleküle<sup>33)</sup> eine genauere Unterlage.

Des weiteren müssen wir hier auf die Arbeiten über das Spektrum des Reaktionsleuchtens nur hinweisen. Diese Arbeiten beschäftigen sich mit einem Vorgang, welcher gewissermaßen die Umkehrung der photochemischen Dissoziation darstellt, über die wir so viel gesprochen haben. Während wir es dort mit dem Vorgang

$$\text{Molekel} + \text{Lichtquant} = \text{Atome}$$

zu tun hatten, läßt sich das Reaktionsleuchten (Chemiluminiscenz) in den einfachsten Fällen auf das Schema

$$\text{Atome} = \text{Molekel} + \text{Lichtquant}$$

bringen. Unter den Arbeiten, die sich mit der Untersuchung des Reaktionsleuchtens beschäftigen, sind in erster Linie die im Kaiser Wilhelm-Institut in Dahlem ausgeführten Arbeiten von Haber und Zisch sowie von Polanyi und Mitarbeitern<sup>34)</sup> zu erwähnen; des weiteren die Arbeiten von Terenin, Lialikow und von Kondratjew<sup>35)</sup> in Petersburg. Diese Unter-

<sup>29)</sup> Bonhoeffer, Steiner, Ztschr. physikal. Chem. 122, 287 [1926].

<sup>30)</sup> Kondratjew, Ztschr. Physik 78, 583 [1928].

<sup>31)</sup> T. Birge, Physiol. Rev. 28, 1157 [1926].

<sup>32)</sup> R. Mulliken, Physiol. Rev. 26, 561 [1925]; 28, 481, 1202 [1926]; 29, 391, 637 [1927].

<sup>33)</sup> Siehe z. B. Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, Bd. IV. 3. „Die Edelgase“. Von E. Rabinowitsch, S. 300.

<sup>34)</sup> Haber, Zisch, Ztschr. Physik 9, 302 [1922]; Beutler, Bogdandy, Polanyi, Naturwiss. 14, 164 [1926]. Polanyi, Ztschr. Physik 41, 583 [1927]. Polanyi, Schay, ebenda 47, 814 [1928]. Beutler, Polanyi, ebenda 47, 379 [1928].

<sup>35)</sup> Lialikow, Terenin, Naturwiss. 14, 83 [1926]. Kondratjew, Ztschr. Physik 45, 67 [1927]; ebenda 48, 310 [1928].

suchungen sind von großer Bedeutung für die Aufklärung der Einzelsvorgänge bei den chemischen Reaktionen und somit für die Reaktionskinetik im allgemeinen.

### Einige neue Erfolge der Spektralanalyse.

Wir wollen zum Schluß dieses Aufsatzes noch einige Beispiele für die neueren Erfolge der Spektralanalyse antühren, die größtenteils indirekt auf den Fortschritten der Analyse der Spektren beruhen — ein Zusammenhang, auf den wir in dem ersten Abschnitt des ersten Teils schon hingewiesen haben.

**Kosmische Spektralanalyse.** Die wesentlichen Erfolge der Anwendung der Spektroskopie auf kosmische Probleme, die in der neuesten Zeit erzielt wurden, bestehen in der Aufklärung der charakteristischen Spektren der heißen Sterne und Nebel. Diese Spektren zeigen bekanntlich von den aus irdischen Verhältnissen vertrauten Spektrallinien nur diejenigen des H und des He, daneben aber einige starke Linien „unbekannten Ursprungs“, die man verschiedenen hypothetischen Elementen, in erster Linie dem sogenannten „Nebulium“ zuschrieb, welches den Hauptbestandteil der Nebelmaterie darstellen sollte. Zunächst zeigte der indische Physiker Saha<sup>36)</sup> schon 1920, daß die Abwesenheit der bekannten irdischen Linien keinesfalls als Argument gegen die Anwesenheit der entsprechenden Elemente gelten kann. Denn wenn man auf das Gleichgewicht zwischen den Atomen und ihren Ionen den Nernstischen Wärmesatz anwendet (diese Anwendung wird vielfach erst durch die moderne Theorie der Spektren ermöglicht, die die Berechnung der Ionisationswärmen aus den Spektren gestattet), so kommen wir zum Schluß, daß bei den Temperaturen und Drucken, die auf den heißen Sternen und in den Nebeln herrschen, die meisten Elemente weitgehend ionisiert werden müssen und also keine charakteristischen Linien liefern können, an denen wir in irdischen Verhältnissen ihre Anwesenheit erkennen. Wir können sogar umgekehrt aus dem Verschwinden bestimmter Linien aus dem Spektrum auf die Temperatur- und Druckverhältnisse auf dem Stern schließen. Die Aufklärung des Ursprungs der Nebulium-Linien gelang erst 1927 Bowen<sup>37)</sup>. Er fand, daß die Nebulium-Linien zwar „unbekannte“ Wellenlängen besitzen, sich aber nichtsdestoweniger in bekannte Termsysteme einordnen lassen; sie gehören nämlich den Spektren des einfach und doppelt ionisierten Sauerstoffs und des einfach ionisierten Stickstoffs an. Doch sind diese Linien sogenannte „verbotene“ Linien, d. h. sie entsprechen Kombinationen zwischen Termen, die nach bestimmten empirisch und theoretisch abgeleiteten „Auswahlregeln“ nicht miteinander „kombinieren“; diese Linien sind also nach der Bohrschen Frequenzbedingung möglich, treten aber trotzdem in gewöhnlichen Verhältnissen nicht auf. Bei einer sehr hohen Verdünnung der Gase, wenn zwischen zwei Zusammenstoßen einer Molekel längere Zeit vergeht, bleibt aber dem entsprechend angeregten Atom nichts mehr übrig, als den „verbotenen“, d. h. sehr unwahrscheinlichen Übergang auszuführen. Bei höheren Drucken wird dagegen das Atom, noch bevor es zur Emission der „verbotenen“ Linie kommt, im allgemeinen mit einem andern Atom zusammenstoßen und dabei seinen Anregungszustand in irgendwelcher Weise verändern. In

ähnlicher Weise ist Mac-Lennan<sup>38)</sup> schon 1925 die Deutung der grünen Nordlichtlinie gelungen, über deren Ursprung früher so viel Hypothesen aufgestellt wurden (auch hier nahm man gelegentlich ein neues Element „Geokoronium“ an). Auch die grüne Nordlichtlinie ist eine „verbotene“ Sauerstofflinie, die merkwürdigerweise nur in Gemischen mit viel He oder Ne stark auftritt. Unaufgeklärt bleibt bis jetzt die grüne Linie, die für das Spektrum der Sonnenkorona charakteristisch ist („Koronium“). Doch ist kaum zu zweiteln, daß auch hier eine ähnliche Erklärung sich wird ermöglichen lassen. Somit hat die neuere Spektraltheorie mit den irrtümlichen Schlüssefolgerungen der „naiven“ Spektralanalyse aufgeräumt und die Überzeugung bestätigt, alle Himmelskörper seien aus denselben Elementen aufgebaut wie unsere Erde.

**Spektralanalyse im Laboratorium.** Von den neueren Erfolgen der Spektralanalyse im Laboratorium sind zunächst die Arbeiten zu erwähnen, die eine Verbesserung der Bestimmungsmethoden der Edelgase anstreben. Paneth und Peters<sup>39)</sup> haben die Empfindlichkeit des spektralen Nachweises von Helium und Neon auf mehr als das Hundertfache gesteigert; in ihren Apparaturen konnten sie noch  $10^{-10}$  ccm He und Ne spektral nachweisen und sogar ungefähr abschätzen. Mourau und Lepape<sup>40)</sup> haben eine quantitative Methode der Bestimmung des Kryptons und Xenons in Gemischen mit viel Argon ausgearbeitet. Dies ist bis jetzt die einzige Methode zur einwandfreien Bestimmung dieser Gase, und sie hat erst die richtige Bestimmung ihrer Konzentration in der Luft ermöglicht<sup>41)</sup>. Es hat sich ergeben, daß die durch fraktionierte Destillation der Luft von Ramsay bestimmten Gehalte zwanzigmal zu klein waren; somit ist auch die Frage einer technischen Darstellung von Kr und X in ein anderes Stadium gerückt.

Bei der technischen Analyse der Metall-Legierungen wird in immer zunehmendem Maße von der Analyse der Funkenspektren Gebrauch gemacht. Man verfährt aber dabei immer noch rein empirisch, indem man für ganz bestimmte Entladungsbedingungen genau die Konzentration feststellt, bei denen bestimmte Linien bestimmter Metalle bei gegebener Zusammensetzung der festen Gemische aus dem Funkenspektrum gerade verschwinden, und diese Werte ein für allemal tabelliert („raies ultimes“).

Auf die verschiedentlichen Anwendungen der Absorptionspektren<sup>42)</sup> der organischen und anorganischen Flüssigkeiten können wir ebenfalls nur hinweisen. Als besonders auffällige Beispiele der Erfolge, die auch auf den entlegensten Gebieten mit Hilfe dieser Analysenmethoden erreicht wurden, erinnern wir an die Untersuchungen von Windaus und Pohl<sup>43)</sup>, die zur Aufklärung der Natur des antirachitischen Vitamins ge-

<sup>36)</sup> Siehe z. B. Saha, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 108, 501 [1925].

<sup>37)</sup> Paneth, Peters, Ztschr. physikal. Chem. 134, 353 [1928].

<sup>38)</sup> Mourau, Lepape, Compt. rend. Acad. Sciences 174, 908 [1922].

<sup>39)</sup> Siehe Rabinowitsch, Ztsch. angew. Chem. 39, 737 [1926].

<sup>40)</sup> Siehe z. B. die Artikel von Scheibe im Chemiker-Kalender 1928, S. 240, 256; daselbst auch Literaturangaben.

<sup>41)</sup> Siehe z. B. Naturwiss. 15, 200 [1927].

<sup>36)</sup> Siehe z. B. Saha, Proceed. Roy. Soc., London, [A] 99, 135 [1921].

<sup>37)</sup> Siehe den Bericht von Grotrian, Naturwiss. 16, 177, 193 [1928].

führt haben, sowie an die Arbeiten von O. Warburg<sup>44)</sup> über das Atmungsferment.

Ganz außer Betracht haben wir in diesem Bericht die Röntgenspektralanalyse gelassen, die ebenfalls eine immer steigende Bedeutung für die Praxis erreicht, und deren Erfolge etwa bei der Auffindung der neuen Elemente Hafnium, Masurium, Rhenium und Illinium in aller Erinnerung sein dürften. [A. 139.]

Zu den Ausführungen des ersten Teiles dieses Aufsatzes<sup>45)</sup> über die spektroskopische Bestimmung der Dissoziationswärmen

<sup>44)</sup> Warburg, Naturwiss. 16, 345 [1928]. <sup>45)</sup> loc. cit.

möchte ich noch einige Worte nachtragen, die sich auf die Reihenfolge der diesbezüglichen Veröffentlichungen beziehen. Die Entwicklung der Grundprinzipien der Methode und ihre erste Anwendung findet sich in einem Vortrag von Franck aus dem Jahre 1925 (Trans. Faraday Soc. 1925). Die Arbeit von Witmer ist nicht vor, sondern gleichzeitig oder etwas später als die von Birge und Spomer entstanden. Witmer gebürt das Verdienst, als erster die Berechnung aus dem Missionsspektrum durchgeführt zu haben, und zwar gleich an dem wichtigen Beispiel des Wasserstoffs. Die Auffindung der Methode der spektroskopischen Bestimmung der Reaktionswärmen als solchen ist aber das Werk von Franck und seinen Mitarbeitern Spomer und Dymond.

## Über den gegenwärtigen Stand der Hormonforschung.

Von Priv.-Doz. Dr. FRITZ LAQUER, Elberfeld.

Vorgetragen in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 26. Juli 1928.)

Wie aus dem Vortrag von Prof. Stepp ersichtlich, bestehen zwischen Hormonen und Vitaminen mannigfache Beziehungen. Nicht nur, was ihre Wirkungsweise innerhalb des menschlichen und tierischen Organismus betrifft, sondern vor allem auch hinsichtlich der Methoden, welche die physiologische Chemie anzuwenden hat, um der Wirkung und der chemischen Natur dieser Stoffe auf die Spur zu kommen.

Die auf dem Hormongebiet geleistete Forschungsarbeit hat gerade in den letzten Jahren an Ausdehnung stark zugenommen und zu einer großen Reihe auch praktisch wichtiger Entdeckungen geführt. Bei dem Versuch, den gegenwärtigen Stand dieser Arbeiten zu schildern, ist es natürlich unmöglich, hier auch nur die wichtigsten Veröffentlichungen zu erwähnen oder gar ein lückenloses Bild zu geben<sup>46)</sup>. Ich muß daher eine Auswahl treffen, die mehr die allgemeinen Gesichtspunkte in den Vordergrund stellt. Hierzu erscheint es mir notwendig, zunächst die Grundlagen zu beschreiben, von denen die Erforschung eines jeden Hormons auszugehen hat, und den Weg zu zeigen, der hierbei zurückzulegen ist. Erst wenn diese allgemeinen Vorfragen erledigt sind, will ich versuchen, für jedes der bisher bekannten Hormone anzugeben, an welcher Stelle dieses oft recht mühevollen Weges man gerade hält.

Daß hierbei etwas schematisch verfahren werden muß und die Auswahl des Stoffes stark subjektiv ausfallen wird, läßt sich schwer vermeiden, wenn man mit der verfügbaren Zeit auskommen will.

### A. Allgemeiner Teil.

Der im theoretischen Sinne ideale Vorgang, der sich bei der Erforschung eines Hormons abspielen sollte, und sich in dieser oder ähnlicher Weise bei der historischen Betrachtung des Gebietes auch tatsächlich auffinden läßt, ist der folgende: Zunächst muß von einer anatomisch abgrenzbaren Drüse mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bewiesen werden, daß sie spezifische Stoffe unmittelbar an das Blut abgibt, denen im Innern des Körpers bestimmte, für den normalen Ablauf des Lebens wichtige Aufgaben zufallen. Diese Annahme gründet sich sehr häufig auf klinische Beobachtungen. Wir sehen, daß an der Wiege eines Hormons, wie so oft bei grundlegenden biologischen Entdeckungen, ein Arzt ge-

standen hat, der intuitiv den Zusammenhang eines scharf umrissenen, oft von ihm selbst erst aufgestellten Krankheitsbildes mit dem Versagen einer bestimmten Drüse erkannt hat. So konnte Addison das nach ihm benannte Bild der Addisonschen Krankheit auf den Ausfall der Nebennierenfunktion zurückführen, um eines der ersten Beispiele aus der Klinik der inneren Sekretion zu nennen.

Eine weitere Stütze für den angenommenen Zusammenhang zwischen der inneren Sekretion eines bestimmten Organs und den krankhaften Störungen, die bei seinem Versagen auftreten, den sogenannten „Ausfallserscheinungen“, liefert dann häufig das Tierexperiment. So war, um ein bekanntes Beispiel anzuführen, schon verschiedentlich ein Zusammenhang zwischen der Zuckerkrankheit und der Funktion der Bauchspeicheldrüse vermutet worden. Der endgültige Beweis jedoch, daß dem Pankreas neben der als äußere Sekretion bezeichneten Produktion von Verdauungsfermenten auch eine in den Kohlenhydratstoffwechsel eingreifende innere Sekretion zukomme, konnte erst durch die Entdeckung von v. Mering und Minkowski erbracht werden. Es gelang ihnen, bei Hunden durch operative Entfernung der Bauchspeicheldrüse ein Krankheitsbild zu erzeugen, das mit dem menschlichen Diabetes weitgehend übereinstimmt.

Mit den erwähnten Tierexperimenten ist aber die chemische Seite des Problems, nämlich die Auffindung des von der innersekretorisch wirksamen Drüse gebildeten Stoffes, noch keineswegs gelöst. Gerade das angeführte Beispiel der Bauchspeicheldrüse zeigt, daß oft noch ein Menschenalter vergehen kann, ehe der Weg der chemischen Darstellung eines bestimmten Hormons offen steht. Der Grund hierfür liegt darin, daß es technisch offenbar kaum möglich ist, am ganzen Tier, dem eine bestimmte Hormondrüse entfernt ist, durch Einverleibung dieser Drüse oder aus ihr hergestellter Präparate die chemische Natur des wirksamen Stoffes aufzuklären. Es ist zwar sehr häufig gelungen, auch beim Tier die Ausfallserscheinungen teils durch Verfütterung der fehlenden Drüse, teils durch Injektion wirksamer, aus ihr hergestellter Lösungen zu beheben. Besonders leicht gelingt das beispielsweise bei der Schilddrüse, die wir noch besprechen werden. Aber zur systematischen chemischen Erforschung, zur Abtrennung des Hormons von den Eiweißkörpern und vielen andern unspezifischen Begleitsubstanzen, zur Prüfung all der ungezählten Fraktionen, Fällungen, Lösungen usw., die bei diesen mühevollen Isolierungsarbeiten zu untersuchen sind,

<sup>46)</sup> Etwas ausführlichere Literaturangaben finden sich in dem kürzlich erschienenen Buche des Verfassers: „Hormone und innere Sekretion“ (Bd. 19 der Wissenschaftl. Forschungsberichte, Verlag Th. Steinkopff, 1928).