

stoff charakterisiert. Durch das überzählige oder Keton-sauerstoffatom unterscheidet sich Spirographishämin von den roten Häminen und ist klassifiziert als Phäohämin. Wie die Fischerschen Phäohämine steht Spirographishämin in bezug auf den Oxydationsgrad der Seitenketten zwischen Chlorophyll und Blutfarbstoff.

#### Entstehen und Verschwinden der Fermentbanden.

Die beiden Hämine, die dem Ferment nach ihrem Spektrum am nächsten stehen — Phäohämin b und Spirographishämin — haben eine merkwürdige Eigenschaft. Löst man sie — als Ferroverbindungen — in verdünnter Natronlauge, so wandern ihre Absorptionsbanden langsam nach Blau, in die Nähe der Bluthäminbanden. Aus den mischfarbenen Häminen sind rote Hämine geworden. Säuert man an, so geht die Umlagerung zurück, die „Blutbanden“ verschwinden, die Fermentbanden erscheinen. Dieser Versuch zeigt, daß die Oxydation der Seitenkette noch nicht genügt, um die Fermentbanden zu erzeugen, sondern es muß noch ein Vorgang von der Art einer Anhydridbildung hinzukommen.

Näheres soll über diese Reaktion, die die chemische Ursache für die Entstehung der Fermentbanden ist, hier nicht gesagt werden, nur das Prinzip, nach dem wir vorgehen, sollte angedeutet werden. Die Physik liefert die Fermentbanden, die organische Chemie ist notwendig, um die Fermentbanden zu identifizieren oder zu erzeugen. Das Verfahren gleicht, wie Anson und Mirsky gesagt haben, der spektralanalytischen Untersuchung der Sterne. In der Tat ist die Substanz des Ferments, wenn auch noch so nah, für uns unerreichbar wie die Substanz der Sterne.

#### Gemeinsamer Ursprung von Hämoglobin und Chlorophyll.

Leitet man durch eine wäßrige Lösung von Spirographishämin unter gewissen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff, so wird das Hämin oxydiert. Die vorher mischfarbene Lösung färbt sich grün, und es erscheint eine chlorophyllähnliche Bande im Rot bei  $650\text{ }\mu\mu$ . Leitet man andererseits durch eine auf  $37^\circ$  erwärmte Lösung von Spirographishämin Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium, so wird das Spirographishämin in der Seitenkette reduziert, und es entsteht ein blutähnliches Hämin, das nun beim Ansäuern nicht mehr mischfarben wird und ein wahres rotes Hämin<sup>3)</sup> ist.

Die eigentümliche Zwischenstellung der fermentähnlichen Hämine, die durch diese einfachen Versuche anschaulich wird, legt die Vermutung nahe, daß Blut- und Blutfarbstoff in der Entwicklung aus dem Ferment entstanden sind, der Blutfarbstoff durch Reduktion, der Blutfarbstoff durch Oxydation. Denn offenbar ist das Ferment früher dagewesen als Hämoglobin und Chlorophyll.

Die Arbeiten über das sauerstoffübertragende Ferment sind von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und von der Rockefeller-Stiftung von Anfang an unterstützt worden und wären ohne diese Hilfen nicht möglich gewesen. Beiden Organisationen habe ich hier zu danken.  
[A. 195.]

<sup>3)</sup> Dieses Hämin ist nach Spektrum und Salzsäurezahl seines Porphyrins dem Mesohämin sehr ähnlich, enthält aber eine freie Methingruppe in  $\beta$ -Stellung. Daher kommt es, daß Spirographishämin ( $C_{32}$ ) zwei C-Atome weniger enthält als Bluthämin ( $C_{34}$ ). (Versuche mit E. Negelein.)

## Zur Theorie der homöopolaren Valenz bei mehratomigen Molekülen.

Von Prof. Dr. M. BORN, Göttingen.

Nach einem Vortrag im Bezirksverein Hannover des V. d. Ch. am 23. Juni 1931.

(Eingeg. 19. Oktober 1931.)

Unter Valenz soll im folgenden nicht die Elektrovalenz, die auf der elektrostatischen Anziehung von Ionen beruht, verstanden werden, sondern die homöopolare oder Atombindung, wie sie in extremen Fällen zwischen gleichen, ungeladenen Partnern ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  usw.), allgemeiner zwischen ähnlichen, polar nicht sehr verschiedenen Atomen (hauptsächlich in der organischen Chemie) eintritt. Bekanntlich ist diese Bindungsart zuerst von Heitler und London<sup>1)</sup> quantenmechanisch erklärt worden. Danach beruht sie auf den Kräften, die bei der Wechselwirkung zweier Elektronen, je eines von jedem Atom, auftreten; und zwar kann man sich diese Wechselwirkung als periodisch hin- und herschwingenden „Austausch“ der Elektronen vorstellen. Es wurde gezeigt, daß man hierdurch das Zustandekommen des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  und seine hauptsächlichsten Eigenschaften (Kernabstand, Dissoziationsenergie, Kernschwingungszahl) quantitativ mit guter Näherung ableiten kann. Es gelang ferner auch, die Wechselwirkung beliebiger Atompaare, also das Zustandekommen zweiatomiger Moleküle mit mehreren abgesättigten Valenzen, zu behandeln. Aber bei mehratomigen Molekülen stieß man auf erhebliche Schwierigkeiten.

Zwar gibt es Arbeiten von London, Heitler und anderen, die mit gruppentheoretischen Methoden die

Wechselwirkung mehrerer Atome behandeln, aber diese sind so schwierig und undurchsichtig, daß wohl nur wenige Leute genau angeben können, was darin geleistet ist. Aus diesem Grunde habe ich mich bemüht, die gruppentheoretischen Methoden aus der Valenztheorie zu eliminieren, ähnlich, wie es Slater<sup>2)</sup> für die Atomstrukturen gemacht hat, und es ist mir auch gelungen, auf diese Weise die von Heitler<sup>3)</sup> aufgestellte Formel für die Bindungsenergie zweiatomiger Moleküle auf elementarem Wege abzuleiten<sup>4)</sup>. Dann haben Heitler und Rumer<sup>5)</sup> dieselben Methoden auf einige einfache mehratomige Moleküle übertragen. Angeregt durch diese Arbeit hat der Göttinger Mathematiker Hermann Weyl<sup>6)</sup> ein allgemeines Verfahren angegeben, mit dem man in sehr einfacher Weise die Bindungsenergie für beliebige mehratomige Moleküle im Sinne der London-Heitlerschen Näherung berechnen kann. Die charakteristische Schwierigkeit tritt schon bei ganz einfachen Beispielen hervor.

Die Hauptaufgabe der Theorie ist die Erklärung der „Absättigung“ der Valenzen. Heitler und London

<sup>2)</sup> J. C. Slater, Physical Rev. 34, 1293 [1929].

<sup>3)</sup> W. Heitler, Ztschr. Physik 47, 835 [1928]. Zusammenfassende Darstellung in Physikal. Ztschr. 31, 185 [1930].

<sup>4)</sup> M. Born, Ztschr. Physik 64, 729 [1930].

<sup>5)</sup> W. Heitler u. G. Rumer, ebenda 68, 12 [1931].

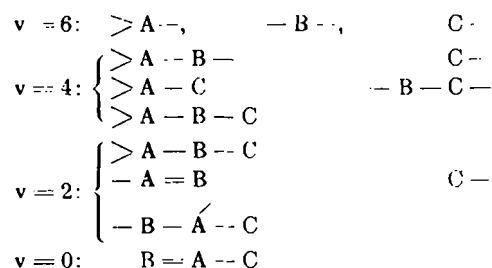
<sup>6)</sup> H. Weyl, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. 1930, 285, und 1931, 33.

<sup>1)</sup> W. Heitler u. F. London, Ztschr. Physik 44, 455 [1927].

stellen hierzu das Prinzip auf: Jeder Valenz eines Atoms entspricht ein Elektron, dessen Spin nicht durch den eines anderen Elektrons kompensiert ist, und der Ab-sättigung der Valenzen zweier Atome entspricht die Wechselwirkung zweier solcher Valenzelektronen (je eines von jedem Atom), deren Spins sich antiparallel stellen.

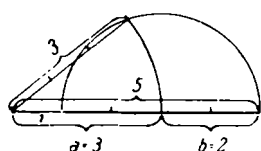
Dieser Gedanke hat sich bei zweiatomigen Molekülen durchaus bewährt; aber schon bei dreiatomigen entsteht eine kombinatorische Schwierigkeit: die Anzahl der möglichen Valenzstrich-Schemata und die Anzahl der möglichen Spinkonfigurationen sind nicht gleich.

Wir betrachten etwa drei Atome A, B, C mit den Valenzen  $a = 3$ ,  $b = 2$ ,  $c = 1$ . Dann ordnen wir die aus ihnen gebildeten Moleküle nach der Anzahl  $v$  der frei bleibenden Valenzstriche; so erhalten wir vier Möglichkeiten:

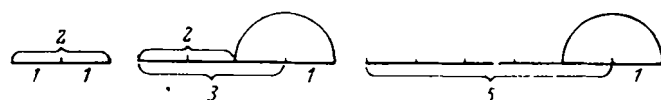


Wir wollen insbesondere den Fall  $v = 2$  ins Auge fassen, der durch drei verschiedene Valenzstrich-Schemata realisiert ist.

Wir fragen nun, wie viele Spinnanordnungen gibt es, bei denen zwei Spins unkompensiert bleiben? Bekanntlich kann man die Spins vektoriell addieren. Wir operieren lieber anstatt mit den Spinvektoren der Länge  $\frac{1}{2}$  (in Einheiten  $\frac{h}{2\pi}$ ) mit doppelt so großen Vektoren, deren Länge die Anzahl der freien Spins (Valenzen) angibt; dann beträgt die Differenz zweier möglicher Resultanten 2 (nicht 1, wie bei den Spins selbst), was nichts anderes bedeutet, also daß bei jeder Kompensation immer zwei Valenzen verschwinden. Wir erhalten folgendes Schema der Spinzusammensetzung: A ( $a = 3$ ) und B ( $b = 2$ ) geben die Resultanten 5 oder 3 oder 1:



Setzt man diese mit C ( $c = 1$ ) zusammen, so kommt eine 2 unter den Resultanten von 1 und 1, 3 und 1, aber nicht unter denen von 5 und 1 vor:



Man erhält also zwei verschiedene Spinkonfigurationen mit zwei unkompensierten Spins, während es drei verschiedene Valenzschemata gibt!

Diese kombinatorische Schwierigkeit liegt sehr tief, ist aber durch die Weylsche Untersuchung aufgeklärt worden. Ich kann diese nur ganz kurz andeuten. Es kommt zunächst darauf an, die Valenzstrich-Schemata durch mathematische Symbole zu ersetzen. Das ist leicht in folgender Weise möglich: Wir ordnen jedem Atom einen Buchstaben zu, etwa  $x$  zu A,  $y$  zu B,  $z$  zu C; jeder Valenzbetätigung zwischen zwei Atomen A, B ordnen wir eine Klammer  $[x, y]$  zu. Einer freien Valenz  $x$  lassen

wir das Symbol  $[x, l]$  entsprechen, also gewissermaßen die Valenzbetätigung mit dem „Leeren“ (1). Dann gehört zu jedem Valenzstrich-Schema ein ganz bestimmtes Produkt von Klammersymbolen; wir wollen es für obiges Beispiel ( $a = 3$ ,  $b = 2$ ,  $c = 1$ ;  $v = 2$ ) hinschreiben:

$$v = 2: \left\{ \begin{array}{l} > A - B & - C & \varphi_1 = [x, l]^2 \cdot [x, y] \cdot [y, z], \\ - A = B & C - & \varphi_2 = [x, l] \cdot [x, y]^2 \cdot [z, l], \\ - B - A & C & \varphi_3 = [x, l] \cdot [x, y] \cdot [y, l] \cdot [z, x]. \end{array} \right.$$

Kann man nun diesen symbolischen Größen, die wir mit  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  bezeichnet haben, eine wirkliche physikalische Bedeutung zuschreiben? In der Tat ist das möglich, und zwar beruht es auf den Eigenschaften des Elektronenspins. Bekanntlich kann man diese anschaulich so beschreiben: In einem (beliebig schwachen) Magnetfeld stellt sich der Spin des Elektrons entweder in die Feldrichtung oder ihr entgegen; seine Komponente in dieser Richtung ist entweder gleich  $+\frac{1}{2}$  oder gleich  $-\frac{1}{2}$ . Diese beiden Stellungen haben gewisse Wahrscheinlichkeiten, und zwar sind diese nach der Quantenmechanik durch die Quadrate der Beträge einer „Wellenfunktion“  $\varphi$  gegeben, die hier nur zweier Werte  $\varphi_+$  und  $\varphi_-$  fähig ist:  $\varphi_+^2$  und  $\varphi_-^2$  sind die Wahrscheinlichkeiten für die  $+\frac{1}{2}$ - bzw.  $-\frac{1}{2}$ -Stellung. Denkt man sich nun das Magnetfeld gedreht, so sind die Wahrscheinlichkeiten der Einstellung des Spins bezüglich dieser neuen Richtung andere,  $\varphi_+'^2$  und  $\varphi_-'^2$ ; die Quantenmechanik lehrt, daß sich  $\varphi_+'$  und  $\varphi_-'$  durch eine lineare Transformation aus  $\varphi_+$ ,  $\varphi_-$  berechnen lassen. Man kann diese veranschaulichen, indem man  $\varphi_+$ ,  $\varphi_-$  als Komponenten eines Vektors in einer „Spinebene“ vorstellt; dann sind  $\varphi_+'$ ,  $\varphi_-'$  die Komponenten desselben Vektors bezüglich eines gedrehten Koordinatensystems. (Wie diese Drehung des Koordinatensystems in der  $\varphi_+$ ,  $\varphi_-$ -Ebene mit der Drehung des Magnetfeldes im Raume zusammenhängt, ist für das Folgende gleichgültig.)

Hat man nun zwei Elektronen, so kann man ihnen zwei Spinvektoren  $x(x_+, x_-)$  und  $y(y_+, y_-)$  in der Spinebene zuordnen. Alle physikalischen Eigenschaften, die auf der Wechselwirkung dieser beiden Elektronenspins beruhen, müssen von der Wahl des Koordinatensystems unabhängig sein; sie können daher nur von der „Invariante“, nämlich der Determinante

$$[x, y] = x_+ y_- - x_- y_+$$

abhängen, die geometrisch dem Inhalt des von  $x$  und  $y$  aufgespannten Parallelogramms entspricht.

Nun sieht man sofort, daß die hingeschriebenen Produkte  $\varphi$  nichts anderes bedeuten, als alle unabhängigen Spininvarianten, die man aus den Spinvektoren  $x, y, z \dots$  der Atome und dem Leervektor  $l$  in solcher Weise bilden kann, daß sie in  $x$  von der Ordnung  $a$  (im Beispiel  $= 3$ ), in  $y$  von der Ordnung  $b$  ( $= 2$ ) usw., schließlich in  $l$  von der Ordnung  $v$  ( $= 2$ ) sind.

Jedem Valenzstrich-Schema entspricht also hiernach ein „reiner Valenzzustand“, charakterisiert durch eine bestimmte Spininvariante  $\varphi$ , und die Kombinatorik der Valenzstriche ist völlig identisch mit der Kombinatorik der Invarianten von zweidimensionalen Vektoren oder „binären Formen“. Es ist sehr interessant, daß dieser formale Zusammenhang schon vor mehr als 50 Jahren von einigen Mathematikern, Cayley, Sylvester<sup>7)</sup>

<sup>7)</sup> A. Cayley, Philos. Magazine 13, 172 [1857]; 18, 374 [1859]. J. J. Sylvester, Amer. Journ. Math. 1, 64 [1878]. Ferner: W. K. Clifford, ebenda 1, 126 [1878]. P. Gordan u. W. Alexejew, Ztschr. physikal. Chem. 35, 610 [1900]; 36, 740 [1901]. S. auch das Referat von Study in der Math. Enzyklopädie 5, 1, 389 (Anhang).

u. a. bemerkt worden ist. Aber wie steht diese scheinbar so glänzende Übereinstimmung von Spin- und Valenzschemata zu dem oben nachgewiesenen Widerspruch der Anzahlen?

Dieser Widerspruch entsteht dadurch, daß die Vektoraddition der Spins nicht alle Invarianten  $\varphi$  zählt, sondern nur die linear unabhängigen. Tatsächlich bestehen aber zwischen den  $\varphi$  in der Regel Identitäten. Diese leiten sich sämtlich ab aus der Fundamentalrelation

$$[x, y] \cdot [z, l] + [y, z] \cdot [x, l] + [z, x] \cdot [y, l] = 0,$$

die man durch Einsetzen der Determinanten und Ausrechnen direkt beweisen kann. So sieht man leicht, daß zwischen den in unserem Beispiel angeschriebenen folgende Identität besteht:

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0.$$

Es gibt also hier nur zwei linear unabhängige Spininvarianten, in Übereinstimmung mit der Zahl 2 der durch Vektoraddition gefundenen Spinkonfigurationen.

Nun läßt sich weiter zeigen, daß die quantenmechanischen Störungsgleichungen, deren Eigenwerte die Energieniveaus des aus mehreren Atomen bestehenden Systems sind, immer nur diejenigen Zustände miteinander koppeln, die durch die Spininvarianten zum selben  $v$ -Wert bestimmt sind (wie oben  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ ); und zwar gibt es so viele Gleichungen, also auch so viele Eigenwerte, als es unabhängige Invarianten gibt. Daraus ist zu ersehen, daß die reinen Valenzzustände, die den Valenzstrich-Schemata zugeordnet sind, im allgemeinen nicht Zuständen bestimmter Energie entsprechen; letztere sind vielmehr „Gemische“ reiner Valenzzustände.

Hiernach würde es in solchen Fällen nicht nur praktisch, sondern prinzipiell unmöglich sein, Isomeren aus ihrem Gemisch zu isolieren. Die Anzahl der trennbaren Zustände (bestimmter Energie) ist im allgemeinen kleiner als die Anzahl der nach dem Valenzschema mög-

lichen Isomeren. Dabei ist aber der Begriff „Zustand bestimmter Energie“ wieder allgemeiner als der Begriff „chemisches Molekül“; denn er bezieht sich auf willkürliche Lagen der Atomkerne, während ein bestimmtes Molekül einer solchen Lage der Kerne entspricht, in der stabiles Gleichgewicht herrscht, d. h. die Energie als Funktion der Kernlagen ein Minimum hat. Zu einem „Zustand bestimmter Energie“ als Funktion der Kernlagen können aber mehrere Minima, also mehrere Molekülarten gehören. Diese Zusammenhänge völlig aufzuklären, wird noch viel Arbeit erfordern. Die hier kurz geschilderte Theorie von Weyl führt die Aufstellung der Eigenwertgleichungen auf ein äußerst einfaches Rechenverfahren zurück (auf das ich hier aber nicht eingehen will\*); in diesen Gleichungen treten als Koeffizienten die „Austauschintegrale“ auf, die in der Hauptsache jeweils nur vom Abstände der beiden beim Austausch beteiligten Atome abhängen. Die Diskussion der Lösungen dieser Gleichungen als Funktion der Kernlagen ist meist sehr verwickelt. In einigen Fällen ließ sich nach dem Vorgange Londons der Verlauf der Energie so weit diskutieren, daß man Schlüsse auf die Lage der Minima und die zwischen ihnen liegenden Energieberge ziehen konnte; letztere hängen mit der „Aktivierungswärme“ der chemischen Umsetzungen zusammen. Aber von einer vollständigen Übersicht sind wir noch weit entfernt. Trotzdem möchte ich meinen, daß diese Weiterführung der Heitler-London'schen Theorie von großem Werte ist. Denn sie zeigt, warum bei allen Wandlungen des modernen Valenzbegriffs das alte Schema der Valenzstriche immer noch durch das Gestrüpp der Tatsachen deutlich hindurchschimmert.

[A. 186.]

\*) Eine ausführlichere Darstellung findet man in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“, Bd. X, Artikel M. Born, Chemische Bindung und Quantenmechanik, S. 387.

## Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie (5. Bericht).<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. KURT TÄUFEL,

Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 2. November 1931.)

Untersuchungsobjekt und Fragestellung verknüpfen die Lebensmittelchemie sehr eng mit der Biochemie und der physiologischen Chemie. Die Technologie der Gewinnung, der Veredlung, der Haltbarmachung und der Zubereitung der Lebensmittel, die im wesentlichen Produkte der organisierten Natur darstellen, ist schließlich eine Anwendung der Prinzipien der erwähnten Zweige der Chemie, und auf diesen Gebieten münden alle Betrachtungen ein, wenn es sich um die Beurteilung der Nahrungsmittel im Hinblick auf ihre Auswertung im Organismus handelt. Dadurch wird die Orientierung der modernen organischen Chemie nach der Seite des Biologischen für die Lebensmittelchemie außerordentlich wertvoll und anregend. Wenn nachstehend, wie schon in früheren Berichten, an Hand ausgewählter Beispiele ein Überblick über Weg und Richtung der neueren Lebensmittelchemie gegeben wird, dann dürfen dabei im Sinne der vorstehend erwähnten Gesichtspunkte die Grenzen der zu betrachtenden Forschungsgebiete nicht zu eng gezogen werden.

Was die chemische, physikalisch- sowie physiologisch-chemische Erfassung der komplizierten, hinsichtlich Auf-

bau und Verhalten von Fall zu Fall wechselnden Systeme der Lebensmittel anlangt, so steht das rein Beschreibende zwangsläufig vielfach noch sehr im Vordergrund. Dieser Mangel prägt sich grundsätzlich darin aus, daß die Meinungen über die normale Beschaffenheit eines Lebensmittels sowie über die Grenzen der hinsichtlich der Zusammensetzung zulässigen Schwankungen miteinander weit auseinandergehen. Es bedeutet einen großen Fortschritt, daß man im Vollzuge des Lebensmittelgesetzes vom 5. Juli 1927 auf Grund des § 5, Absatz 4, an die Aufgabe einer Normung der Lebensmittel herangetreten ist<sup>2)</sup>. Durch solche auf Erfahrung und Übereinkunft beruhende, definitionsmäßige Begriffsumgrenzungen werden mannigfache Unklarheit und Willkür beseitigt werden, die im Verkehr mit Lebensmitteln ein Moment der Unsicherheit sind.

<sup>2)</sup> Bisher sind 12 Hefte als „Entwurf einer Verordnung“ jeweils über ein Lebensmittel bzw. eine Lebensmittelgruppe erschienen: Nitritpökelsalz, Honig, Kunsthonig, Kaffee, Kaffee-Ersatzstoffe und Kaffee-Zusatzstoffe, Kakao und Kakaoerzeugnisse, Essig und Essigessenz, Obstkonfitüren und Marmeladen, Pflaumenmus, Obstsaften und Obstsirupe, Obstgelee und Obstkraut, Bindemittel bei Wurstwaren. Verlag J. Springer, Berlin 1929 bis 1931.

<sup>1)</sup> 4. Bericht vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 145, 171, 195 [1930].