

Eduard Pflüger zur Jahrhundertfeier seines Geburtstages.

Von LEON ASHER, Bern.

Die Physiologie ist wohl diejenige unter den exakten Naturwissenschaften, in welcher das höchst individuelle Moment der Persönlichkeit des Forschers einen viel größeren richtunggebenden Einfluß besessen hat, als in den übrigen Naturwissenschaften. Es hat dies seine großen Vorteile neben einzelnen Nachteilen gehabt. Bei dieser historischen Sachlage der geistigen Entwicklungsgeschichte der Physiologie, geziemt es sich wohl, den hundertsten Geburtstag eines Forschers von so ausgeprägter Eigenart, von so nachhaltiger Wirkungskraft auf einem weit gesponnenen Gebiete seines Faches und von so schöpferischer Fülle in der Tatsachenerkenntnis, wie es EDUARD PFLÜGER war, Gelegenheit eines Rückblickes sein zu lassen. Dieser Rückblick ist um so berechtigter, wenn er nicht bloß ein Akt pietätvollen historischen Interesses und einführender Vergegenwärtigung eines zurückgelegten Weges verfloßener Erfolge ist, sondern zugleich uns die Verknüpfung aktuellster Probleme mit der Forschung vergangener Tage und somit neues Verständnis aus dem Zusammenhang des Gegenwärtigen mit dem Vergangenen lehrt.

Gleich am Anfange der Forschertätigkeit von PFLÜGER steht sein berühmtes Werk „Untersuchungen über die Physiologie des Elektrotonus“, welches 1859 in Berlin im Verlage von H. Hirschwald erschien. Hätte PFLÜGER nichts weiter hinterlassen als dieses eine Werk, so würde er sich ebenso hierdurch einen unvergänglichen Platz in der Geschichte seiner Wissenschaft erworben haben, wie etwa THEODOR SCHWANN durch sein Werk „Mikroskopische Untersuchungen über die Übereinstimmung in der Struktur und dem Wachstum der Tiere und der Pflanzen“. In der Vorrede wird der Inhalt dieses Werkes in zwei anspruchslosen Sätzen angekündigt, welche lauten: „Hiermit übergebe ich meine Untersuchungen ‚über den Einfluß des konstanten elektrischen Stromes auf die Erregbarkeit des Nerven‘ in ausführlicher Darstellung der Öffentlichkeit. Dieselben behandeln zunächst und hauptsächlich diese Veränderungen, sowohl während der Dauer des Stromes, als nachdem er unterbrochen worden ist.“ Der junge Forscher ist sich aber über die weit über das Spezialistische hinausgehende Bedeutung seines Problems durchaus klar gewesen, denn sonst hätte er nicht im weiteren Teile der Vorrede so nachdrücklich Gewicht auf seine Bemühungen, die sehr große waren, gelegt, eine exakte Methodik zu schaffen, und er hätte auch nicht den Hinweis gebracht, daß in seinen Untersuchungen eine Anschlußmöglichkeit an den damals noch jungen und größten Gedanken der exakten Naturwissenschaft, nämlich das

HELMHOLTZsche Gesetz von der Erhaltung der Energie, gegeben sei. Das Werk behandelt also, unter Anwendung einer mustergültigen, für die damaligen Zeiten ungewöhnlichen Technik die Erregbarkeitsveränderungen, welche ein Nerv erleidet, wenn er mit Hilfe eines konstanten Stromes durchströmt wird, zeigt, daß die Erregbarkeitsveränderungen an der Kathode und an der Anode beim Schließen eines konstanten Stromes gegensinniger Natur sind, daß diese Gegensinnigkeit nach Öffnen des konstanten Stromes in das Gegenteil umschlägt, und daß das Verhalten der Erregbarkeit oberhalb, zwischen und unterhalb der Elektroden in gesetzmäßiger Beziehung zu dem Zustande an den Polen steht. Aus dem polaren Verhalten des Erregbarkeitszustandes im Elektrotonus — so wird das ganze Erscheinungsgebiet bezeichnet — leitet er sein berühmtes Gesetz der Zuckung ab, dessen Inhalt die Abhängigkeit des Verhaltens eines Muskels auf Reizung durch seine Nerven von der Stromstärke und von der Richtung des Stromes angibt. Die von PFLÜGER gefundenen Erregbarkeitsverhältnisse im Elektrotonus und sein Zuckungsgesetz sind bis zum heutigen Tage völlig unveränderter Besitz der physiologischen Wissenschaft geblieben, und jeder Arzt und Medizinstudent muß dasselbe genau kennen.

Es gab eine nicht sehr weit zurückliegende Zeit, wo in ungerechter Weise die jahrzehntelange Arbeit hervorragender Forscher in Muskel- und Nervenphysik, eine Arbeit, welche für die Ausbildung exakter naturwissenschaftlicher Methoden und für die Schaffung der wesentlichsten Begriffe der Physiologie grundlegend gewesen ist, gering eingeschätzt, ja sogar als steril betrachtet wurde. Aber PFLÜGERS Anteil an Muskel- und Nervenphysik wurde von diesem harten und durchaus unberechtigten Urteil stets ausgeschlossen, weil die hohe biologische Bedeutung und der im guten Sinne des Wortes praktische Wert der PFLÜGERSchen Entdeckungen so offenbar war, daß die Unentbehrlichkeit seiner Forschungsergebnisse nicht verkannt werden konnte. Wer in der Gegenwart über die intimeren Verhältnisse der Erregungsvorgänge Aufschluß sucht, muß an den Inhalt der PFLÜGERSchen Lehre vom Elektrotonus anknüpfen, und sie erweist ihre Jugendfrische auch durch den Umstand, daß die modernste physikalisch-chemische Betrachtungsweise der Vorgänge im Nerven letzten Endes aus dem von PFLÜGER klargelegten polaren Verhalten des Nerven gegen den elektrischen Strom abgeleitet werden kann.

Den großen Entdeckern reiht sich PFLÜGER durch den von ihm zum ersten Mal geführten Nach-

weis an, daß der Nervus splanchnicus hemmende Fasern für die Bewegungen der Eingeweide enthält. Es war dies der zweite Fall eines Hemmungsnerven, nachdem WEBER im Nervus vagus den hemmenden Nerven für das Herz entdeckt hatte.

Auch in einem anderen Teile der Nervenphysiologie hat PFLÜGER einen nachhaltigen Einfluß ausgeübt, nämlich in der Lehre von den Rückenmarksreflexen. In scharfsinnigster Weise hat er das damals vorliegende Material über Reflexe, mit ganz besonderer Berücksichtigung der Erfahrungen der menschlichen Pathologie, kritisch durchgearbeitet, und er gelangte zur Aufstellung seiner bekannten Reflexgesetze, die lange Zeit in Physiologie und Klinik vorherrschend gewesen sind. Erst in neuerer Zeit ist durch die namentlich von SHERRINGTON geschaffene Methodologie der Erforschung der Rückenmarksfunktionen am Säugetier die PFLÜGERSche Formulierung der Reflexgesetze zum großen Teile verlassen worden. Aber sehr vieles, was PFLÜGER statuiert hat, besteht heute noch zu Recht, und auch das interessante Problem, welches er unter der Bezeichnung „die Rückenmarksseele“ in höchst anregender Weise zur Diskussion gestellt hat, ist heute noch, wenn man ehrlich sein will, ein ungelöstes Problem, und so manches, was heute durch die Hypothesen von Unbewußtem oder Unterbewußtem oder anderen bildhaften Ausdrücken versucht wird zu erklären, ist dem Sinne nach nicht wesentlich von dem verschieden, was PFLÜGER mit seinem Begriff der Rückenmarksseele sagen wollte.

Ganz bahnbrechend hat PFLÜGER in der Lehre von den Blutgasen im respiratorischen Gaswechsel gewirkt. Neben CARL LUDWIG ist er es vor allem gewesen, der eine exakte Methodik der Gasanalyse des Blutes geschaffen hat, und er war unermüdlich in der fortwährenden Verbesserung der Methodologie. Den entscheidenden Fortschritt auf diesem Gebiete bedeutete seine Erkenntnis, daß die Gasspannung und nicht die Menge der Gase im Blut der wesentliche Faktor für den Austausch der Gase zwischen Lungenluft und Blutcapillaren und zwischen Blutcapillaren und Geweben sei. Im Sinne dieser Idee schuf er sein ingenieures Aerotonometer, und so sehr sich die äußeren Formen und Dimensionen unserer heutigen Apparate geändert haben, PFLÜGERS Prinzip, die Flüssigkeiten, deren Gasspannung gemessen werden soll, an einem Luftgemenge, dessen Gaszusammensetzung und Gasspannung bekannt ist, vorbeiströmen zu lassen, ist in allen erhalten geblieben. Wer die heutige Literatur durchsieht, überzeugt sich sofort, daß in den so beliebten Problemen der Neutralitätsregulation, des Säuren- und Basengleichgewichts, des Minutenvolumens des Kreislaufs die Lehre von der Gasspannung, wie sie von PFLÜGER geschaffen worden ist, ein unentbehrliches Glied ist. Auch eine andere auf diesem Gebiete eingeführte Methodik mutet durchaus modern an, nämlich sein Lungenkatheter, bestehend aus zwei ineinander geschachtelten Röhren, die in einen

Bronchus der Lunge eingeführt werden konnten, um durch eine geeignete Absperrungs- und Ansaug-einrichtung Lungenluft zu erhalten, um die Zusammensetzung und Spannung derselben zu ermitteln. Wenn heutzutage die HALDANESche Methode der Sammlung der Alveolarluft die Methode der Wahl geworden ist, beruht dies nicht zum geringsten Teil darauf, daß sie weniger Geschicklichkeit erfordert. Die zahlreichen, wertvollen Erkenntnisse für die vorhin genannten Probleme, die aus der näheren Ermittlung der Zusammensetzung der Alveolarluft gewonnen worden sind, sind Früchte auf einem Wege, den PFLÜGER überhaupt erst eröffnet hat. Die minutiöse Bearbeitung methodologischer Probleme hat PFLÜGER niemals davon abgehalten, den großen Zusammenhängen nachzugehen und zu Sätzen von allgemein biologischer Bedeutung zu gelangen. Eine Studie, die auf dem besprochenen Gebiete diese Seite des PFLÜGERSchen Geistes klar hervortreten läßt, ist jene große Arbeit, die in dem Satze gipfelt, daß nicht das Sauerstoffangebot, sondern das Sauerstoffbedürfnis der Zelle maßgebend für die Größe des respiratorischen Gaswechsels sei, und diesem Satze, der die Superiorität des Biologischen über dem Mechanischen festlegt, dürften wohl die Zeitgenossen meistens beipflichten. Es mag wohl die Beschäftigung mit dem Gaswechsel gewesen sein, die PFLÜGER veranlaßte, sich mit dem Stoffwechsel zu beschäftigen. Seine Arbeiten auf diesem Gebiete waren von einer unerhörten kritischen Schärfe und nahmen gegen andere allgemein verehrte Meister der Stoffwechsellehre eine Form an, die besser unterblieben wäre. Sehen wir von der nicht zu billigen Form ab, so waren diese Arbeiten Meisterstücke der kritischen Verwertung nicht bloß eigener, sondern auch fremder Arbeiten. Als Beispiel sei genannt, wie PFLÜGER aus einer der berühmtesten Arbeiten von VORT, die als eine der wesentlichen Beweise der Entstehung von Fett aus Eiweiß galt, in klarster Weise den strengen Beweis für das Gegenteil errechnete, und diese wie einige andere Arbeiten von PFLÜGER zur vorliegenden Frage wirkten so nachhaltig, daß man recht allgemein davon Abstand nahm, der Möglichkeit der Entstehung von Fett aus Eiweiß irgendeine praktische Bedeutung beizumessen. Bei weitem am meisten interessierte sich aber PFLÜGER für den Eiweißstoffwechsel in seiner Beziehung zur Muskel-tätigkeit. In geradezu leidenschaftlicher Weise vertrat er im Gegensatz zu der damals herrschenden Lehre von VORT und der auch heute herrschenden Lehre die überragende Bedeutung des Eiweißes als Quelle der sog. Muskelkraft. Man mag über seine Stellungnahme denken wie man will, auch diese Arbeiten haben der Wissenschaft durch ihre Methodik und ihre mannigfachen tatsächlichen Aufschlüsse genützt. Wie fruchtbar PFLÜGER als Methodiker war, zeigt sich darin, daß er, der Physiolog, die Fehlerquellen der Harnstoffmethode des berühmten Chemikers LIEBIG erkannte und sie so verbesserte, daß sie erst richtig

brauchbar wurde. Im Dienste dieser Fragestellung verbesserte er ferner die Methodik zur Bestimmung des wahren Fettgehaltes der Muskulatur, wozu er die vorsichtige Aufschließung durch Pepsinverdauung einführte; das Verhältnis N zu C wurde einer äußerst eingehenden experimentellen Überprüfung unterzogen. Es ist klar, daß bei einem so gewissenhaften Durcharbeiter der Methodik nicht bloße Starrköpfigkeit die Sonderstellung in der Auffassung der Bedeutung des Eiweißes für die Muskel-tätigkeit diktierte. Tatsächlich mußten auch die Gegner ihre bisherige Stellungnahme revidieren, und der objektive Beurteiler kommt zu dem Schlusse, daß wohl die schönste Rechtfertigung von PFLÜGERS Stellungnahme darin zutage tritt, daß sein hervorragender Schüler N. ZUNTZ in seinen groß angelegten, im PFLÜGERSchen Geiste durchgeführten Arbeiten am Gesamtorganismus der höheren Säugetiere und des Menschen zu dem Schluß gekommen ist, daß unter Berücksichtigung obwaltender Bedingungen den drei Nahrungsstoffen Kohlehydrate, Fett und Eiweiß ein Anteil an den Geschehnissen bei der Muskeltätigkeit unter physiologischen Bedingungen zukommt. Vielleicht wird es auch in unseren Tagen von Vorteil sein, im Sinne PFLÜGERS von der dogmatischen Festlegung auf nur eine einzige Körperklasse als Träger der Muskeltätigkeit sich freizuhalten. Tatsächlich erleben wir gerade in unseren Tagen, wie die Bedeutung stickstoffhaltiger Substanzen im Chemosismus der Muskeltätigkeit wieder gewürdigt wird, und dies gerade von Forschern, die durch eigene höchst bedeutsame Arbeiten den Kohlehydraten eine Vorrangstellung erworben haben.

Auch dem Kohlehydratstoffwechsel widmete PFLÜGER außerordentlich viel Arbeit. Wohl die schönste Frucht ist hier seine Methode der quantitativen Glykogenbestimmung in Organen gewesen, eine Methode, die uns allen bei der gegenwärtigen regen Arbeit an den Problemen des Kohlehydratstoffwechsels geläufig ist, weil sie, wenn es sich um exakte Lösungen handelt, die wegen ihrer unübertroffenen Genauigkeit bevorzugte ist. PFLÜGERS Darstellung des Glykogens in RICHETS Dictionnaire de Physiologie wird ein bleibendes

Dokument seiner vielseitigen Leistungen auf dem Gebiete des Kohlehydratstoffwechsels bleiben.

Selbst dort, wo PFLÜGER mehr gelegentlich ein Sonderproblem aufgriff, fand er Lösungen von bleibendem Wert, manchmal darin seiner Zeit vorausseilend. So untersuchte er histologisch die Speicheldrüse und erkannte zu einer Zeit, wo die Hilfsmittel noch recht mangelhaft waren, den Eintritt der sekretorischen Nerven in die Speicheldrüsenzellen. Bei Untersuchung der Galle deckte er eine neue Funktion derselben auf, indem er nachwies, daß die Gallensäuren dazu bestimmt seien, so erhebliche Mengen von Fettsäuren zu lösen, daß das bis dahin unverständlich gebliebene Vermögen des Organismus sehr große Mengen von Fett zu resorbieren, vollständig und zwar quantitativ aufgeklärt wurde. Auf dem Gebiete der inneren Sekretion hat er in einer recht weit zurückgelegenen Zeit Beiträge zu den Sexualfunktionen geliefert, die einen durchaus modernen Charakter an sich tragen.

Es kann hier nicht der Ort sein, in diesem Gedankenkaufsatze einen nur annähernd vollständigen Bericht von PFLÜGERS Leistungen zu geben. Eines Aufsatzes muß jedoch gedacht werden, weil er heute, wo erkenntnistheoretische Fragen der Biologie sich hohen Interesses erfreuen, nach wie vor aktuell ist, und das ist sein Aufsatz zur teleologischen Mechanik der belebten Natur. Die Gedanken, die PFLÜGER dort entwickelte, gehören zu den anregendsten Ideen, die zur Grundlegung der theoretischen Biologie geäußert worden sind.

Die Gesamtpersönlichkeit EDUARD PFLÜGERS stellt sich in ihren Leistungen als ein anspornendes Beispiel für die sieghafte Kraft dar, die dem leidenschaftlichen Bestreben innewohnt, Probleme von allgemeiner Bedeutung zu lösen, wobei selbst die größten Schwierigkeiten spezialistischer Art überwunden werden. Wenn EDUARD PFLÜGER sein heute noch blühendes Archiv mit der Bestimmung gründete, jegliche Richtung der Physiologie aufzunehmen, sei sie experimentell, physikalisch, chemisch, histologisch, mathematisch oder philosophisch, so war er selbst ein Vorbild dafür, daß nicht etwas absolut Unmögliches gefordert wurde.

Zur Systematik der chemischen Verbindungen vom Standpunkt der Atomforschung, zugleich über einige Aufgaben der Experimentalchemie.

Von H. G. GRIMM, Ludwigshafen a. Rh.

(Aus dem Forschungslaboratorium Oppau der J. G. Farbenindustrie A. G.)

(Schluß.)

III. Organische Verbindungen.

A. Systematik.

Bei der Systematik organischer Verbindungen beschränken wir uns ebenfalls auf einfache Verbindungen, und zwar auf Stoffe vom Typus AB und ABC. Hierin bedeutet jeder der großen Buchstaben entweder eines der Atome, die im periodischen System 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen oder ein aus diesen Atomen nach dem Hydrid-

verschiebungssatz¹ ableitbares Radikal oder „Pseudatom“.

1. Der Hydridverschiebungssatz als Grundlage der Systematik.

Der soeben erwähnte, in Fig. 4 veranschaulichte Satz 6 lautet: „Die bis zu vier Stellen vor einem

¹ H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. 31, 474 (1925). Dortselbst weitere Literatur.

Edelgas stehenden Atome verändern ihre Eigenschaften durch Aufnahme von a H-Atomen ($a = 1, 2, 3, 4$) derartig, daß die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im periodischen System um a Gruppen rechts von ihnen stehenden Elemente ähnlich sind.“

Der Satz besagt also z. B., daß man aus N durch Anlagerung von 4 H-Atomen ein alkaliähnliches Gebilde, aus C durch Anlagerung von 3 H-Atomen ein halogenähnliches Gebilde usw. bekommt, mit anderen Worten, daß die in den verschiedenen Spalten der Fig. 4 untereinanderstehenden Atome und Pseudoatome „ähnliches“ Verhalten zeigen.

Der Beweis für den aufgestellten Satz darf heute als erbracht gelten. Er gründet sich im wesentlichen darauf, daß der aus Modellvorstellungen zu entnehmende und durch die Pfeile angedeutete Gang der Größen der Atome bzw. Pseudoatome im Einklang ist mit dem Gang solcher physikalischer Eigenschaften, die im wesentlichen nur von

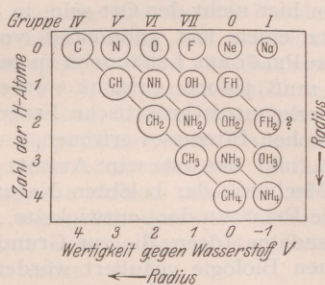


Fig. 4. Der Hydridverschiebungssatz.

der Größe der Elektronenhüllen der Atome bzw. Pseudoatome abhängen. Solche Größen sind: Die Molekularrefraktion, die SUGDENSCHE¹ Parachorfunktion, die VAN DER WAALSSCHEN b -Werte, die Ionisierungsspannungen, ferner die Moleküldurchmesser σ , die sich aus der Zähigkeit der Gase errechnen. Neuerdings haben außerdem ausgedehnte Untersuchungen von RAMSAUER und namentlich von BRÜCHE² gezeigt, daß die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt der Atome bzw. Moleküle mit der Geschwindigkeit der durch die betreffenden Substanzen hindurchgeschickten Elektronen wiedergeben, durchaus mit den Voraussagen des Verschiebungssatzes im Einklang sind, sofern man nicht zu zu kleinen Elektronengeschwindigkeiten übergeht, bei denen sich die Dipolmomente der Moleküle bemerkbar machen. Von den genannten Eigenschaften sind streng zu unterscheiden solche, bei denen sich die vielfach in den Pseudoatomen auftretenden Dipolmomente bemerkbar machen. Solche Eigenschaften sind z. B. der Siedepunkt, die Verdampfungswärme, die Dielektrizitätskonstante, zum Teil das Molvolumen und die innere Reibung (vgl. Abschnitt IIIB).

¹ S. SUGDEN, J. chem. Soc. 125, 1177 (1924).

² E. BRÜCHE, Ann. Physik [4] 81, 537 (1926); 82, 25, 912 (1927); 83, 1065 (1927); [5] 1, 93 (1929).

Der Verschiebungssatz steht in gutem Einklang mit der schon früher von C. A. KNORR¹ und anderen ausgesprochenen Vorstellung, daß man sich bei den Nichtmetallhydriden zu denken habe, daß die Kerne der gebundenen H-Atome in das Innere der Elektronenhülle einbezogen werden, und daß nach außen im wesentlichen nur die letztere wirkt, daß also z. B. im NH_4^+ -Ion die vier H-Kerne keine andere Funktion ausüben, als die, die Kernladung des N um vier Einheiten zu erhöhen, während nach außen nur eine Elektronenachterschale wirkt genau wie beim Na^+ - oder K^+ -Ion. Mit anderen Worten ist das $(\text{NH}_4)^+$ -Ion als eine Art Na^+ -Isotop aufzufassen, bei dem die Kernladung 11 nicht im Atomkern konzentriert ist, sondern in $7 + 4$ Einheiten zerlegt ist, die sich in unbekannter Weise auf das Pseudoatom (Kern + Hülle) verteilen.

Jedes der Atome und Pseudoatome der Fig. 4 ist ohne weiteres durch drei Größen zu charakterisieren, nämlich die Kernladung des Nichtmetallatoms K, die Zahl der H-Atome H, die Valenzzahl gegen Wasserstoff V, die identisch ist mit der Zahl der zur nächsten Edelgaskonfiguration fehlenden Elektronen². Für diese Größen gilt:

$$K + H + V = Z^* \quad (1)$$

wobei Z die Kernladung des nächsten Edelgases ist. Die Zahl der überhaupt möglichen Atome ist durch die Zahlenwerte bestimmt, welche K, H, V und Z annehmen können, nämlich:

$$Z = 2, 8, 18, 36, 54, 86$$

$$K = (Z - 1, 2, 3, 4)$$

$$H = 1, 2, 3, 4$$

$$V = 1, 2, 3, 4$$

2. Systematik der Verbindungen „AB“.

Wir kommen nun zur systematischen Ableitung und Ordnung einfach gebauter „organischer“ Verbindungen, die sich aus dem Verschiebungssatz zwangsläufig ergibt. Dazu denken wir uns zunächst die in Fig. 4 in der vierten bis siebenten Gruppe stehenden 4 Atome C, N, O, F und 6 Pseudoatome CH, NH, OH, CH_2 , NH_2 , CH_3 untereinander zu Verbindungen AB kombiniert, wobei vorgeschrieben wird, daß die gebundenen Atome (im folgenden wird der Ausdruck Atome auch für Pseudoatome gebraucht) möglichst viele ihrer chemischen Valenzen absättigen.

Dabei ist zu beachten, daß $\text{AB} = \text{BA}$; für die Ableitung weiterer Kombinationen wird vorgeschrieben, daß freibleibende Valenzen stets an B liegen sollen, d. h. $V_B \geq V_A$.

¹ C. A. KNORR, Z. anorg. u. allg. Chem. 129, 109 (1923). Vgl. auch E. MÜLLER, Z. Elektrochem. 30, 493 (1924); 31, 46, 143 (1925).

² Bei der Anwendung auf positive Atome, z. B. Na^+ , NH_4^+ , OH_3^+ muß V mit negativem Vorzeichen eingesetzt werden, da bei positiven Ionen ein Elektronenüberschuß gegenüber dem Edelgas besteht.

* Die Gleichung (1) gilt auch für die Elemente der 1. Periode, H und He.

Aus (1) folgt für Verbindungen AB:

$$K_A + H_A + V_A + K_B + H_B + V_B = Z_A + Z_B \quad (2)$$

Die Wertigkeit V_{AB} der Verbindung AB hängt mit den Wertigkeiten V_A und V_B durch die Gleichung

$$V_A + V_B = V_{AB} + 2b \quad (3)$$

zusammen, worin b die Zahl der Bindungen bedeutet¹. Damit folgt:

$$K_A + H_A + K_B + H_B + V_{AB} + 2b = Z_A + Z_B \quad (4)$$

Da $V_B \geq V_A$ sein soll, bestimmt V_A die Zahl der möglichen Bindungen; es gilt also ferner:

$$b = V_A,$$

daher auch nach (3)

$$V_{AB} = V_A - V_B,$$

was man ohne weiteres einsieht.

Es handelt sich nun wieder um die systematische Anordnung der Verbindungen AB in einer mehrdimensionalen Tabelle. Beschränkt man sich auf Elemente einer Periode, läßt man also Z_A und Z_B konstant, so hat man für jedes Atom noch 2 Variable, z. B. V und H; K ist dann durch (1) bestimmt. Wir erhalten daher eine vierdimensionale Tabelle der AB-Verbindungen, die in Fig. 5 als zweidimensionale Anordnung von zweidimensionalen „Elementartabellen“ dargestellt ist. Wie die Nebenfigur 5a erkennen läßt, sind als Koordinaten für die Elementartabellen H_A und H_B gewählt, als Koordinaten für die übergeordnete Anordnung V_A und V_B . Dadurch wird erreicht, daß jede der „Elementartabellen“ solche Moleküle bzw. Radikale enthält, bei denen die Summe der Kernladungszahlen $\Sigma K + \Sigma H$ gleich ist und bei denen zugleich die Zahl der freien Valenzen, V_{AB} identisch ist. Auf die Verwandtschaft solcher „isosterer“ Moleküle haben bekanntlich zuerst LANGMUIR und HÜCKEL hingewiesen².

Die Zahl der möglichen AB-Verbindungen ist natürlich bestimmt durch (2) und die Zahlenwerte, welche die einzelnen Größen annehmen können, nämlich:

$$Z_A, Z_B = 2, 8, 18, 36, 86$$

$$K_A, K_B = (Z_A - 1, 2, 3, 4), (Z_B - 1, 2, 3, 4)$$

$$H_A, H_B, V_A, V_B = 1, 2, 3.$$

Die Nebenfigur 5b zeigt übersichtlich, in welcher Weise die Zahl der möglichen Verbindungen

¹ Der Faktor 2 in $2b$ rührt daher, daß beim Entstehen jeder Bindung 2 freie Valenzeinheiten verschwinden.

² Vgl. J. LANGMUIR, J. amer. chem. Soc. **41**, 868, 1543, (1919); W. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **27**, 308 (1921).

von den Valenzverhältnissen von A und B abhängt. Man sieht z. B., daß es $3 \cdot 2 = 6$ Kombinationen gibt, bei denen ein zweiwertiges mit einem dreiwertigen Atom verbunden ist, und zwar die Kombination von $N \equiv$ und $CH \equiv$ mit $=O$, $=NH$ und $=CH_2$. In dem Sonderfall, daß $V_A = V_B$, somit $V_{AB} = 0$ fallen eine Anzahl von Kombinationen fort, da dieselben Gruppen als A- und B-Atome auftreten können. Die Zahl der neutralen Moleküle, die sich aus den 1-, 2-, 3- und 4-wertigen Atomen bilden läßt, ist jeweils aus der Formel für die Kombination von n Gliedern³ zur k -ten Klasse

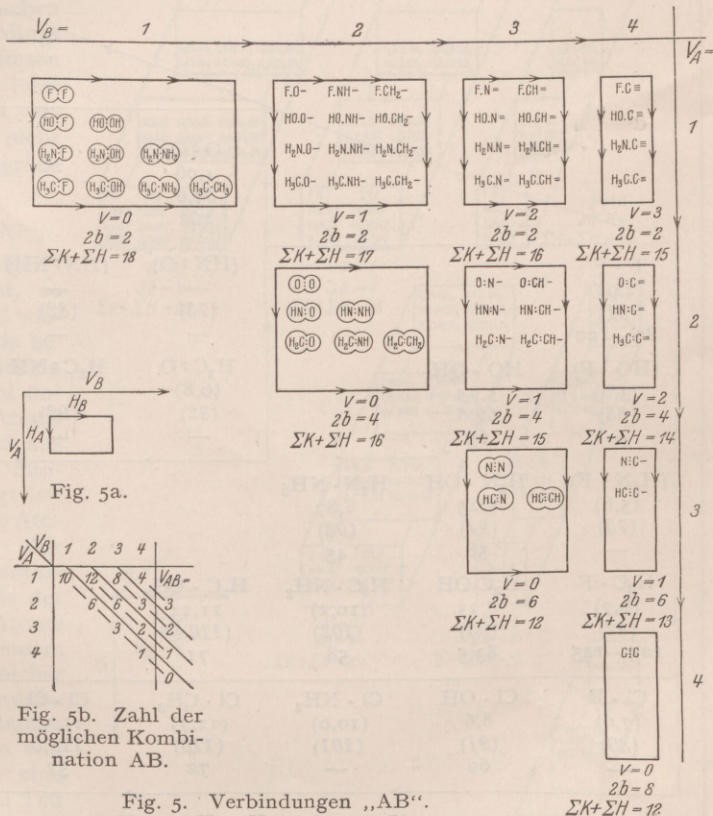
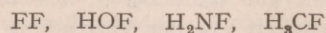


Fig. 5b. Zahl der möglichen Kombination AB.

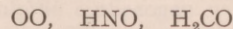
über den Gang der Molekülgrößen und derjenigen physikalischen Eigenschaften zu machen, die mit der Atom- bzw. Molekülgröße in eindeutigem Zusammenhang stehen. Dieser Gang ist in Fig. 5 durch Pfeile angedeutet, deren Richtung ohne weiteres aus dem Hydridverschiebungssatz Fig. 4 zu entnehmen ist und Zunahme der Molekülgröße andeutet.

Wir prüfen diese Aussagen an Hand von Fig. 6, in der untereinander die Molrefraktionen und die SUGDENSCHEN Parachorwerte für die neutralen Moleküle AB, sowie die Spaltungsarbeiten¹ in

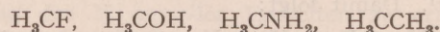
nach unten mit der Zahl der H-Atome von A wächst, z. B. in der Reihe



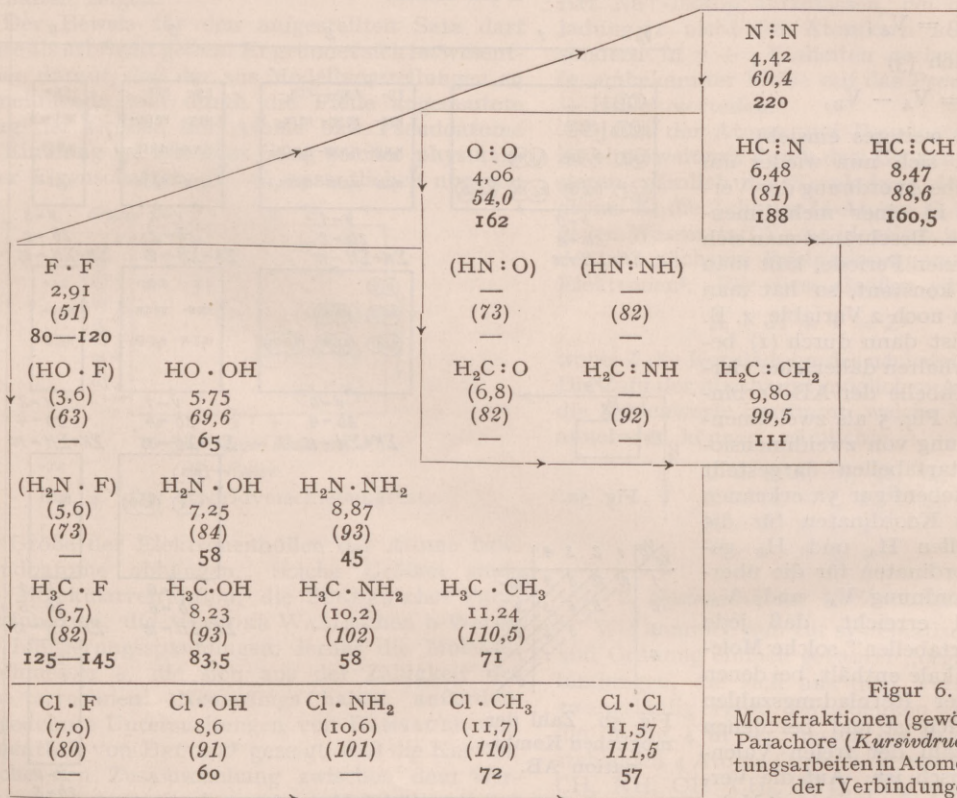
oder in der Reihe



daß die Molekülgröße aber auch mit der Zahl der H-Atome von B wächst, z. B. in der Reihe



Variiert man die Wertigkeit eines Partners, z. B. in der Reihe:

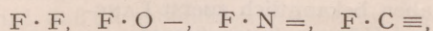


Figur 6.

Molrefraktionen (gewöhnl. Druck), Parachore (*Kursivdruck*) und Spaltungsarbeiten in Atome (**Fettdruck**) der Verbindungen AB.

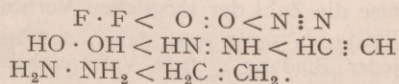
Atome bzw. Pseudoatome aufgeführt sind. Die eingeklammerten Werte sind nicht direkt gemessen, sondern aus Atomrefraktionen bzw. Atomparachoren berechnet. Dabei wurde die Reihe F, OH, NH₂, CH₃ noch durch Hinzunahme von Cl erweitert, das sich an CH₃ anschließt.

Auf Grund dieses, allerdings in vieler Hinsicht noch spärlichen Materials läßt sich also aussagen, daß die *Molekülgröße in allen Reihen von oben*



so läßt sich nach Modellvorstellungen vermuten, daß auch in dieser Richtung die Molekülgröße wächst.

Hervorzuheben ist noch, daß die Molekülgröße auch mit gleichzeitig steigender Valenz von A und B zuzunehmen scheint, obwohl in gleicher Richtung die Zahl der Bindungen zwischen den verbundenen Atomen wächst. So steigen in Tab. 2 die Zahlen in den Reihen



In den Reihen steigender Molekülgröße müssen auch die Werte von b und σ wachsen.

Auf Grund des vorhandenen Materials und

¹ Vgl. etwa H. G. GRIMM und H. WOLFF, Handbuch der Physik 24, Berlin 1927, S. 536. Die dort angegebenen Werte für die Spaltungsarbeiten von Stickstoffverbindungen sind zu korrigieren, da neuerdings BIRGE (Nature 122, 842, 1928) für die Dissoziationswärme des Stickstoffs 220 kcal statt des früheren Wertes 263 kcal (BIRGE und SPONER, Phys. Rev. 28, 259, 1926) angibt.

unter Benutzung der KNORRSchen Vorstellung, daß die H-Kerne in die Elektronenhülle einbezogen sind, wurden schon früher¹ Molekülbilder entworfen, die in mehrfacher Hinsicht von den üblichen Tetraedermodellen abweichen und vor diesen den Vorzug haben, daß sie die vorhandenen Beziehungen zwischen den *physikalischen* Eigenschaften und der chemischen Konstitution klar erkennen lassen. Für die abgesättigten AB-Moleküle sind diese Modelle in Fig. 5 aufgenommen.

Von besonderem Interesse wäre es, wenn man die Aussagen der Systematik benutzen könnte, um bestimmte Vorhersagen über den Gang der Atomspaltungsarbeiten machen zu können. Die vorhandenen, allerdings mit manchen Unsicherheiten behafteten Zahlen (Fig. 6) deuten jedoch bis jetzt darauf, daß die Spaltungsarbeiten der verbundenen Atome und Pseudoatome nicht allgemein mit wachsender Molekülgröße sinken, wie man erwarten könnte.

3. Systematik der Verbindungen „ABC“.

Wenn man nun zu den „dreiatomigen“ Molekülen vom Typus ABC übergeht, so kommen, wenn wir uns für A, B und C wiederum auf die Elemente je einer Periode beschränken, zu den bisherigen 4 Variablen noch 2 weitere hinzu, nämlich die Zahl der H-Atome und die Wertigkeit des Atoms „C“. Die ABC-Verbindungen lassen sich aus den 35 AB-Verbindungen, bei denen mindestens eine Valenz von B ungesättigt ist, ableiten durch Kombination mit den 10 Atomen des Hydridverschiebungssatzes. Wir wählen als Koordinaten für die „Elementarwürfel“ der sechsdimensionalen Tabelle der ABC-Verbindungen die Zahl der H-Atome von A, B und C; es erscheinen dann in einem Elementarwürfel nur Kombinationen gleicher Wertigkeit. Diese Elementarwürfel ordnen wir wiederum dreidimensional an, indem wir als Koordinaten die Wertigkeiten von A, B und C wählen. So ergibt sich eine sechsdimensionale Tabelle, von der ein Teil in Fig. 7a enthalten ist. Diese enthält in einer fünfdimensionalen Anordnung die Kombinationen, die aus den Gruppen AB -, AB =, AB ≡ durch die Vereinigung mit F, OH, NH₂, CH₃ hervorgehen, Fig. 7b² enthält die entsprechenden Kombinationen mit O =, NH₂ =, CH₂ =, Fig. 7c die entsprechenden Kombinationen mit N ≡, CH ≡ und Fig. 7d mit C ≡.

Für die Moleküle ABC gilt nach (1)

$$K_A + H_A + V_A + K_B + H_B + V_B + K_C + H_C + V_C = Z_A + Z_B + Z_C \quad (5)$$

¹ H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. 31, 474 (1925); Handbuch der Physik 24, 525, Berlin 1927.

² Aus Gründen der Platzersparnis sind Fig. 7b bis d, die räumlich hinter a zu denken sind, hier weggelassen.

In ähnlicher Weise wie bei (3) gilt:

$$V_A + V_B + V_C = V_{ABC} + 2b \quad (6)$$

Setzt man in (5) ein, so ergibt sich:

$$K_A + H_A + K_B + H_B + K_C + H_C + V_{ABC} + 2b = Z_A + Z_B + Z_C \quad (7)$$

oder allgemein für beliebige Moleküle:

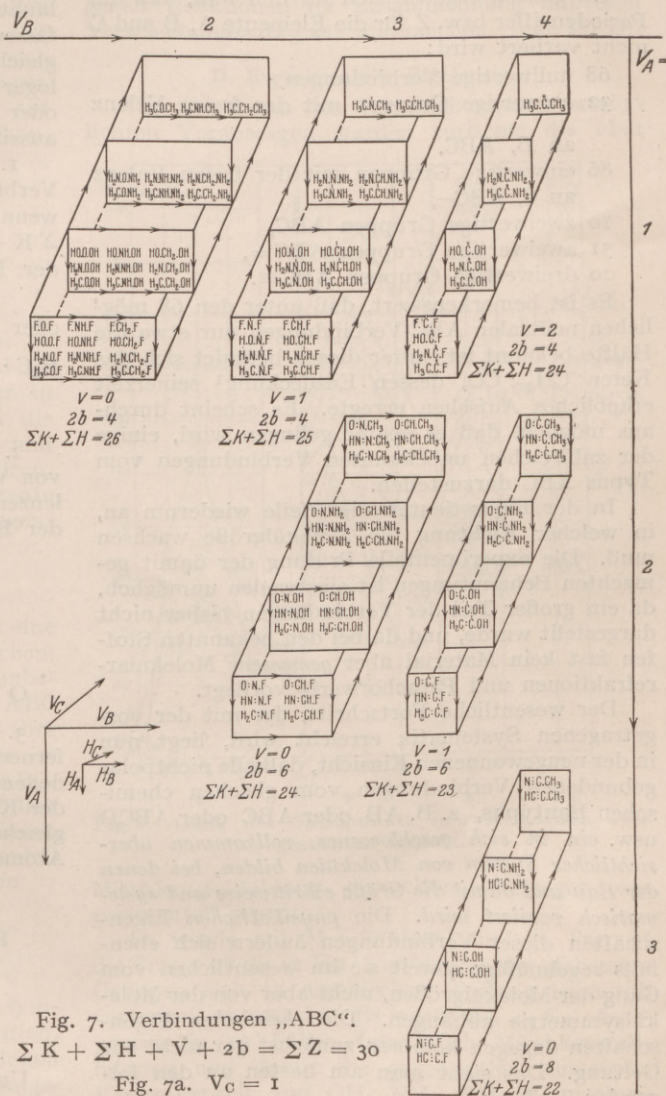


Fig. 7. Verbindungen „ABC“.

$$\Sigma K + \Sigma H + V + 2b = \Sigma Z = 30$$

Fig. 7a. $V_C = 1$

$$\Sigma K + \Sigma H + V + 2b = \Sigma Z \quad (8)$$

Da bei Molekülen ABC freie Valenzen sowohl an B als an C auftreten können, so hat man hier offenbar, wenn man noch die nullwertigen ABC-Verbindungen berücksichtigt, drei Fälle zu unterscheiden, nämlich:

1. $V_C > V_{AB}$. Die freibleibenden Valenzen liegen an C; es ist:

$$V_{ABC} = V_C - V_{AB} = V_C - V_B + V_A \quad (9)$$

Aus (6) und (9) folgt: $b = V_B$

2. $V_C < V_{AB}$. Die freibleibenden Valenzen liegen an B; es ist:

$$V_{ABC} = V_{AB} - V_C = V_B - V_A - V_C \quad (10)$$

Aus (6) und (10) folgt: $b = V_A + V_C$

3. $V_C = V_{AB}$. Neutrale Moleküle; es gilt:

$$b = V_B = V_A + V_C.$$

Im ganzen ergeben sich für den Fall, daß die Periodenziffer bzw. Z für die Elemente A, B und C nicht variiert wird:

68 nullwertige Verbindungen,

32 einwertige Gruppen mit der freien Valenz an B, ABC,

86 einwertige Gruppen mit der freien Valenz an C, ABC—,

10 zweiwertige Gruppen ABC,

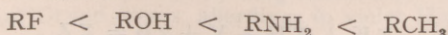
51 zweiwertige Gruppen ABC=,

20 dreiwertige Gruppen ABC≡.

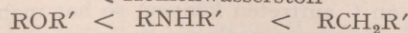
Es ist bemerkenswert, daß unter den 68 möglichen neutralen ABC-Verbindungen nur etwa die Hälfte bekannt ist, unter diesen befindet sich das Keten $\text{CH}_2 : \text{CO}$, dessen Entdeckung¹ seinerzeit erhebliches Aufsehen erregte. Es scheint durchaus möglich, daß es später gelingen wird, einige der zahlreichen unbekannteren Verbindungen vom Typus ABC darzustellen.

In der Figur deuten die Pfeile wiederum an, in welcher Richtung die Molekülgröße wachsen muß. Die experimentelle Prüfung der damit gemachten Behauptungen ist einstweilen unmöglich, da ein großer Teil der Verbindungen bisher nicht dargestellt wurde, und da bei den bekannten Stoffen fast kein Material über gemessene Molekularrefraktionen und Parachorwerte vorliegt.

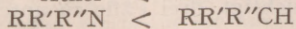
Der wesentliche Fortschritt, der mit der vorgetragenen Systematik erreicht wird, liegt nun in der neugewonnenen Einsicht, daß alle nichtpolar gebundenen Verbindungen vom gleichen chemischen Bautypus, z. B. AB oder ABC oder ABCD usw. *ein in sich geschlossenes, vollkommen übersichtliches System von Molekülen bilden, bei denen der Bau und damit die Größe schrittweise und systematisch variiert wird.* Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen ändern sich ebenfalls regelmäßig; soweit sie im wesentlichen vom Gang der Molekülgrößen, nicht aber von der Molekülsymmetrie abhängen. Die chemischen Eigenschaften dagegen kommen zunächst gar nicht zur Geltung. Das sieht man am besten an den folgenden Reihen:



Halogenalkyl < prim. Alkohol < prim. Amin
< Kohlenwasserstoff



Äther < sek. Amin < Kohlenwasserstoff



tert. Amin < Kohlenwasserstoff,

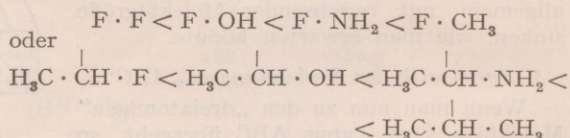
¹ WILSMORE und STEWART, Nature 75, 510, 1907; J. chem. Soc. 91, 1938 (1907); H. STAUDINGER und H. W. KLEVER, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 594 (1908).

in denen Vertreter der verschiedensten homologen Reihen mit ganz verschiedenen chemischen Eigenschaften in physikalisch nahe verwandte Reihen geordnet sind, die durch den Gang der Molekülgrößen bestimmt sind.

4. Zusammenfassung.

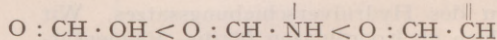
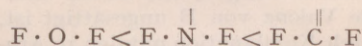
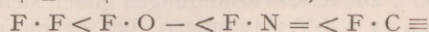
Das vorhandene experimentelle Material erlaubt nun trotz seiner Spärlichkeit zusammenfassend für alle nichtpolar gebauten Moleküle von gleichem Bautypus, d. h. Moleküle, die in analoger Weise aus der gleichen Zahl von Atomen oder Pseudoatomen aufgebaut sind, folgende Sätze auszusprechen:

1. Die Molekülgröße wächst in jeder Reihe von Verbindungen mit steigender Zahl der H-Atome, wenn zugleich die Summe der Kernladungen $\Sigma K + \Sigma H$ und die Zahl der freien Valenzen an der Molekel konstant ist, z. B. in den Reihen:

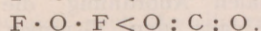
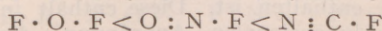
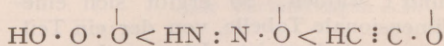
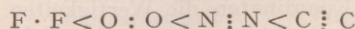


2. Die Molekülgröße wächst in jeder Reihe von Verbindungen, in der die Zahl der freien Valenzen zunimmt, während gleichzeitig die Summe der Kernladungen abnimmt, so daß

$$\Sigma K + \Sigma H + V = \text{konst. wird, z. B.}$$



3. Die Molekülgröße wächst wahrscheinlich ferner in solchen Reihen von Verbindungen, bei denen V konstant ist und bei denen die Summe der Kernladungen schrittweise abnimmt, während gleichzeitig die Zahl der Bindungen zwischen den Atomen zunimmt, z. B.



B. Symmetrieabhängige Eigenschaften.

Um festzustellen, ob sich auch über den Gang derjenigen physikalischen Eigenschaften, bei denen das Dipolmoment der Bausteine der Moleküle eine Rolle spielt, eine Aussage mit Hilfe des Verschiebungssatzes machen läßt, verfolgen wir den Gang der Siedepunkte, die als ungefähres Maß der zwischenmolekularen Kräfte dienen können, für eine Reihe von Verbindungen. In Fig. 8a¹, erkennt man zunächst, daß die Siedepunkte mit der Zahl der

¹ Die Daten zu Fig. 8a sind zum Teil einer Arbeit von F. PANETH und E. RABINOWITSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1145 (1925) entnommen.

H-Atome zunächst steigen und dann wieder fallen, und zwar in allen Perioden derart, daß das Maximum des Siedepunktes bei den Pseudoatomen mit zwei H-Atomen liegt. Geht man über zu Verbindungsreihen, bei denen die Pseudoatome der 7., 6. und 5. Gruppe des Verschiebungssatzes als Variable auftreten, z. B. zu der Reihe CH_3F bis CH_3CH_3 , dann erkennt man ebenfalls einen charakteristischen Verlauf, der in allen zugänglichen Reihen ähnlich ist (Fig. 8b, c, d). Auf Grund der mit M. GÜNTHER¹ gesammelten Daten lassen sich die in Tab. 2 zusammengestellten Aussagen machen, in der die Zeichen $>$ und $<$ sich auf die Siedepunkte bzw. die Dipolmomente beziehen.

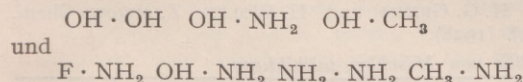
Tabelle 2. Gang der Symmetrieeigenschaften.

Gruppe	
0	Ne $<$ FH $<$ OH ₂ $>$ NH ₃ $>$ CH ₄
7	F $<$ OH \cong NH ₂ $>$ CH ₃
6	O $<$ NH $>$ CH ₂
5	N \sim CH

Mit Hilfe dieser Tabelle kann man nun an Hand der oben angedeuteten Systematik in jeder der in Fig. 5–7 vorkommenden Verbindungsreihen die Aussagen über den Gang der Molekülgrößen und der damit zusammenhängenden Eigenschaften, durch solche über den Gang der Dipolmomente und der mit ihnen zusammenhängenden Eigenschaften ergänzen.

C. Experimentelle Aufgaben.

Nach dem Vorgetragenen darf es wohl als eine wichtige Aufgabe bezeichnet werden, zu versuchen, wenigstens für einige der zahlreichen noch unbekannt Verbindungen vom Typus AB und ABC die Existenzbedingungen zu ermitteln und ihre präparative Darstellung auszuführen. Weiter ist es notwendig, bei den neutralen AB- und ABC-Verbindungen die bisher nur in einigen Fällen experimentell bestimmten Molekularrefraktionen und Parachore zu bestimmen, ferner experimentell festzustellen, an welcher Stelle in den Reihen



das größte Dipolmoment bzw. die größte Asymmetrie des Moleküls vorliegt. Weiter wäre zu prüfen, ob nicht alle Verbindungen der Fig. 5, bei denen $V = 0$ und ΣE identisch sind, ähnliche Wirkungsquerschnittskurven beim Durchgang langsamer Elektronen zeigen werden. Entsprechendes gilt auch für Fig. 7.

Interessant wäre auch die Prüfung der Frage, ob CH_4 und Ar oder $\text{CH} = \text{CH}$, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ und $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ nicht Ähnlichkeit des Baues der Linienspektren aufweisen, die bei Ablösung und

¹ Bei einigen Reihen läßt sich auch feststellen, daß dem Maximum der Siedepunkte ein Minimum der Molvolumina infolge der Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte entspricht.

Wiedereinfangung eines Elektrons entstehen — das gleiche wäre übrigens auch für das zuerst von LANGMUIR¹ als „isoster“ erkannte Substanzpaar CO_2 und N_2O zu prüfen.

Eine wichtige weitere Aufgabe, deren experimentelle Prüfung noch in den Anfängen steht, wäre, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Bau der Lösungsmittelmoleküle bei homogenen Reaktionen im Zusammenhang mit dem Verschiebungssatz zu untersuchen (vgl. III D).

D. Experimentelle Ergebnisse.

Von den durch den Verschiebungssatz ermöglichten Voraussagen wurden zunächst die über

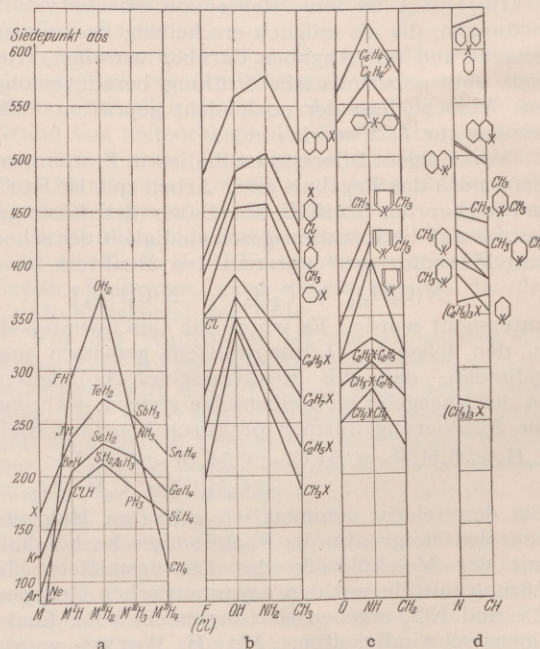


Fig 8. Gang der Siedepunkte in systematisch ausgesuchten Reihen.

Mischkrystallbildung gemachten Aussagen experimentell geprüft.

So wurde mit M. GÜNTHER² und H. TITUS³ die Frage, ob die in Fig. 4 untereinander stehenden Gruppen sich in organischer Bindung isomorph vertreten, untersucht. Es wurde bei 44 Substanzpaaren in 19 Fällen tatsächlich Mischkrystallbildung und damit die gegenseitige isomorphe Vertretbarkeit von OH, NH₂, CH₃, Cl nachgewiesen, die bisher nur aus isolierten Einzelfällen, die von VILLIGER⁴ (OH und Cl), GROTH⁵ (CH₃ und

¹ I. LANGMUIR, J. amer. chem. Soc. 41, 868, 1543 (1919). — Vgl. auch W. HÜCKEL, Z. Elektrochem. 27, 305 (1921).

² M. GÜNTHER, Dissertation Würzburg 1927.

³ H. TITUS, Dissertation Würzburg 1928.

⁴ V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2596 (1928).

⁵ P. GROTH, Einleitung in die chemische Krystallographie.

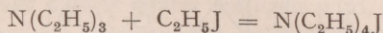
Cl, OH und F) u. a. empirisch gefunden waren, bekannt war.

Mit H. STAUFFER¹ wurde die isomorphe Vertretbarkeit des HSO_4^- und des MnO_4^- -Ions nachgewiesen. Diese ließ sich vorhersehen, da die isomorphe Vertretbarkeit von MnO_4^- und ClO_4^- bekannt war, und da das HSO_4^- -Ion im Sinne des Verschiebungssatzes ein Pseudo- ClO_4^- -Ion darstellt.

Mit M. ROSENBLATT² wurde ferner gezeigt, daß das OH_3^+ - und das K^+ -Ion in Mischkristallen von BaSO_4 mit KMnO_4 bzw. OH_3MnO_4 eine ähnliche Rolle spielen.

In Tab. 3 ist eine Reihe von Mischkristallbildungen, die als möglich erscheinen, zusammengestellt und mit Angaben darüber versehen, wie weit eine experimentelle Prüfung bereits erfolgt ist. Verschiedene der noch nicht geprüften Fälle werden zur Zeit bearbeitet.

Von einigem Interesse ist in diesem Zusammenhang noch das Ergebnis einer Arbeit mit H. RUF³, in welcher der Einfluß des Baues des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit der schon von MENSCHUTKIN⁴ untersuchten Reaktion



untersucht wurde. Es wurde die Geschwindigkeit in den folgenden Lösungsmitteln gemessen und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten in der angegebenen Reihenfolge steigen, während die Aktivierungswärmen praktisch konstant sind: $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{C}_6\text{H}_5\text{F} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} < \text{C}_6\text{H}_5\text{J} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} < \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Bei den relativ symmetrisch gebauten Halogenbenzolen steigt also die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Molekülgröße des Lösungsmittels. In Lösungsmitteln mit den asymmetrischen Gruppen CN und NO_2 ergeben sich besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Mit H. WOLFF⁵ wurde

¹ H. STAUFFER, Dissertation Würzburg 1928.

² M. ROSENBLATT, Dissertation Würzburg 1928.

³ H. G. GRIMM und H. RUF, C. r. 1929 (im Druck).

⁴ N. MENSCHUTKIN, Z. physik. Chem. 6, 41 (1890).

⁵ Unveröffentlicht.

Tabelle 3. Vorhersagen über mögliche Fälle von Mischkristallbildung.

Mischkristallbildung			
möglich	geprüft	möglich	geprüft
$\text{OH}_3^+ + \text{K}^+$	$\text{H}_3\text{OMnO}_4 + \text{BaSO}_4^*$	$\text{NaBr} + \text{NaSH}$	—
$\text{PH}_4^+ + \text{Cs}^+$	—	$\text{O}=\text{, NH}=\text{, CH}_2=\text{}$	—
$\text{H}_2\text{S} + \text{HX}$	Kontinuierl. Reihe v. M. K.**	$\text{N}\equiv\text{, CH}\equiv$	—
(X = Cl, Br, J)			
$\text{HCl} + \text{HBr}$	Molekülverbindung***	$\text{KH}_2\text{SO}_4 + \text{KClO}_4$	$\text{KH}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4\ddagger$
$\text{CH}_4 + \text{Ar, Kr}$	—	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KClO}_4$	—
F-, OH-, NH_2^- , CH_3^- , Cl-	44 organische Systeme†	$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOCOCH}_3$	—
$\text{NaCH}_3 + \text{NaCl}$	—	$\text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^-$	—

* M. ROSENBLATT, vgl. Fußnote 2 auf S. 564 linke Spalte.

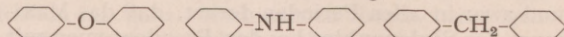
** BAUME und GEORGITSES, Journ. chem. phys. 12, 250, 1914; C. r. 154, 651, 1912. L. S. BAGSTER, Journ. chem. Soc. 99, 1218, 1911.

*** A. KLEMENC und O. KOHL, Z. anorg. Chem. 168, 153, 1927.

† H. TITUS, M. GÜNTHER, vgl. Fußnote 2 und 3 auf S. 563 rechte Spalte.

‡ H. STAUFFER, vgl. Fußnote 1 auf S. 564 linke Spalte.

dieselbe Reaktion in der Lösungsmittelreihe



untersucht und ein starkes Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit beim Diphenylamin festgestellt, während in Diphenyläther und Diphenylmethan die Aktivierungswärmen und die Reaktionsgeschwindigkeiten praktisch gleich gefunden wurden. Auch hier zeigt sich also wieder der Einfluß der Molekülsymmetrie (vgl. Tab. 2).

Erwähnenswert ist schließlich noch, daß durch die Beschäftigung mit den Größen- und Symmetrieverhältnissen der Moleküle ein Verfahren zur Trennung von solchen binären Flüssigkeitsgemischen gefunden wurde, die durch Destillation nicht zu trennen sind, weil sie ein ausgezeichnetes Gemisch mit Siedepunktmaximum oder -minimum bilden. So wurde z. B. mit H. WOLFF¹ gefunden, daß ein Gemisch von CCl_4 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ beim Durchtropfenlassen durch Kieselgel bzw. beim Überdestillieren über Kieselgel als Füllmaterial in einem Aufsatz ein großer Teil des CCl_4 rein abläuft, während der Alkohol mit seiner unsymmetrischen OH-Gruppe im Gel zurückgehalten wird.

Zum Schluß möchte der Verfasser der Hoffnung Ausdruck geben, gezeigt zu haben, daß die Beschäftigung mit der Atomchemie, d. h. mit den Zusammenhängen zwischen den Atomeigenschaften und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe nicht nur zu einer neuen Systematik der chemischen Verbindungen führt, sondern auch geeignet ist, neue Fragestellungen aufzuwerfen, bestimmte Voraussagen zu treffen, die sich experimentell prüfen lassen und zum Teil schon experimentell bestätigt wurden. Die Zahl der Aufgaben auf diesem Gebiet ist allerdings so groß, daß man wünschen möchte, daß sich mehr Forscher als bisher der Experimentalarbeit auf diesem Gebiet zuwenden möchten.

Herrn Dr. H. WOLFF danke ich herzlich für seine wertvolle Hilfe, insbesondere bei der Aufstellung der Systematik organischer Verbindungen.

Ludwigshafen, den 11. II. 1929.

¹ H. G. GRIMM und H. WOLFF, Z. angew. Chem. 41, 98 (1928).

Botanische und geographische Pflanzenvereine.

VON S. PASSARGE, Hamburg.

Botaniker haben naturgemäß die erste Aufstellung von Pflanzenvereinen vorgenommen. Man unterscheidet *klimatische* und *edaphische* Vereine. Erstere sind die umfassenderen. So gibt es hinsichtlich ersterer z. B. ein Waldklima mit Gehölzen, ein Grasflurklima mit Grassteppen u. a. m. Die *edaphischen* Formationen stellen dagegen innerhalb der Klimavereine gewissermaßen Abweichungen von der Regel vor und hängen von der besonderen Beschaffenheit des Bodens ab: Nässe oder Trockenheit, Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit, Nährstoffreichtum oder Nährstoffarmut, physikalische Beschaffenheit u. a. m.

Es ist immer gewagt, statt beschreibender Namen und Begriffe erklärende zu wählen. Das gilt auch hier. So ist es bekanntlich ein umstrittenes Problem, ob es überhaupt ein Grasflurklima gibt, ob nicht ausgedehnte Grassteppen ohne die Brände, die der Mensch anlegt, mit Gehölzen bestanden werden — Pampa, Prärien.

Auch bei den edaphischen Vereinen kann man leicht ins Gedränge kommen. Der Westen von Neufundland und die Hebriden z. B. liegen nach Temperatur und Regenmenge in einem Waldklima, sind aber wegen der Stürme Heide und nackter Fels mit Flechten. Letztere sind also nicht edaphische, sondern klimatische Vereine. Ob die Callunaheide Nordwestdeutschlands klimatisch oder edaphisch bedingt ist, ob sie eine Folge der Entwaldung ist, oder vor der Einwirkung des Menschen bereits vorhanden war — diese Frage wird verschieden beantwortet.

Unter solchen Umständen dürfte der Vorschlag berechtigt sein, *Namen, die eine theoretische Annahme enthalten, zu vermeiden*, jedenfalls nicht als alleinige Bezeichnungen festzusetzen.

Der Geograph hat zum Teil andere Bedürfnisse als der Botaniker. Ist für diesen die Zusammensetzung aus Pflanzenarten die Hauptsache — *Scirpetum lacustris*, *Pinetum silvestris* — so braucht der Geograph *das landschaftliche Aussehen kennzeichnende Begriffe und Namen*: Heide, Wiese, Buschwald usw. Also hinsichtlich solcher, die Physiognomie der Pflanzendecke ausdrückender, zusammenfassender Begriffe weicht das Bedürfnis des Geographen zum Teil von dem des Botanikers ab. Wird doch dessen Interesse durch die Zusammensetzung der Pflanzendecke aus Spezies nicht selten so stark in Angriff genommen, daß er es unterläßt, die physiognomische Beschaffenheit der Pflanzendecke überhaupt zu erwähnen.

Ferner ist für den Botaniker die *Größenentwicklung einer Formation* weniger wichtig als für den Geographen. Für den Botaniker mag ein wenige Quadratmeter großer Verein von größter Wichtigkeit sein, der Geograph aber, dem die Physiognomie des Pflanzenkleides in der Landschaft die Hauptsache ist, muß auf die *flächenhafte* Entwicklung besonders Gewicht legen; ausgedehnte Pflanzen-

vereine sind für ihn wichtiger als räumlich beschränkte.

Es handelt sich hier nicht darum, dem Botaniker irgendwelche Vorschläge zu machen — er hat ja seine besonderen Ziele im Auge. Der landschaftskundentreibende Geograph aber wird seinerseits eine Gliederung vornehmen dürfen, die *seinen* Bedürfnissen entspricht. Auf Grund praktischer Erfahrungen sei folgende Gliederung von den größten bis zu den kleinsten Pflanzenvereinen empfohlen.

1. *Pflanzenvereinsgürtel*. Sie entsprechen den Landschaftsgürteln.

In ganz großen Zügen hängen die Pflanzenvereinsgürtel von dem Klima ab, allein, es ist doch etwas wesentlich anderes, ob man die Erde auf Grund von meteorologischen Beobachtungen, oder auf Grund von Pflanzengesellschaften gliedert. Das Klimagebiet richtet sich nach Zahlen, die Landschaftsgürtel nach Pflanzenvereinsgruppen — beide fallen keineswegs zusammen. Tatsächlich sieht die Karte der Klimaprovinzen von Köppen, Supan, Philippson ganz anders aus als die der Landschaftsgürtel der Erde.

Für die Waldländer ist die Bedeutung der Aufstellung solcher klimatischer Vereinsgruppen vielleicht nicht ohne weiteres einleuchtend, weil dort ganz überwiegend Wälder entwickelt sind, und die einzelnen Vereine nur Abarten des Waldes sind. Immerhin denke man an Heide und Moore, Wiesen und Parklandschaft in Waldgürteln. In Steppen- und Salzsteppenländern aber zeigt sich der Vorteil des Begriffes: Pflanzenvereinsgürtel sofort. Denn in ihnen gibt es keinen alles beherrschenden Pflanzenverein wie in den Waldländern, vielmehr sind Mineralboden, Bodenfeuchtigkeit, örtliches Klima, so einflußreich, daß sich zahlreiche Vereine ebenbürtig an der Zusammensetzung der Pflanzendecke beteiligen. So gelangt man zu der Aufstellung des Begriffes:

2. *Regionalvereine*. Diese setzen die Pflanzenvereinsgürtel als Großvereine zusammen und besitzen eine solche Ausdehnung, daß sie ganze Länder selbst große Teile eines Kontinentes überziehen können — z. B. die Taigà-Waldungen Westsibiriens im Landschaftsgürtel der Binnenländischen Nadelwaldländer, die lichten Eukalyptuswälder Zentral- und Westaustraliens auf Sandboden in dem Salzsteppengürtel Australiens. Anderswo bestehen die Regionalvereine der Salzsteppen aus Zwergsträuchern, Saftgehölzen, Grasfluren, Dornestrüpp, Laubholzestrüpp, Buschwald u. a. m.

In den Regionalvereinen pflegen kleinere Pflanzenvereine, die ihrerseits auf engerem Raum von Bodenfeuchtigkeit, Mineralboden, Ortsklima abhängen, eingefügt zu sein; das sind die

3. *Ortsvereine*. Sie entsprechen zum großen Teil den edaphischen Vereinen der Botaniker.

Zuweilen mag es zweckmäßig sein, daß der Geo-

graph auch *Mikrovereine* berücksichtigt — z. B. ein Sphagnummoor in einem Graben; sie sind aber weniger wichtig.

Regional- und Ortsvereine sind im allgemeinen nach Wesen und Zusammensetzung einander gleich, unterscheiden sich aber durch ihre Größe. Die Frage, bei welcher Größe man von Regionalvereinen bzw. Ortsvereinen reden sollte, ist nicht zu beantworten. Vielleicht könnte man folgendes sagen: Pflanzenvereine, die der Hauptsache nach Landschaften oder mindestens Teillandschaften bedecken, könnte man Regionalvereine nennen; in ihnen befindliche kleinere

Vereine aber wären dann Ortsvereine. Dem persönlichen Ermessen bleibt aber ein weiterer Spielraum gelassen.

Die hier gemachten Vorschläge dürften geeignet sein, nach manchen Richtungen hin Klarheit zu schaffen. So ist die Salzsteppe nicht, wie man das wohl angenommen hat, ein einfacher, aus Zwergsträuchern und Saftgehölzen bestehender Verein, sondern ein Pflanzenvereinsgürtel, der nicht nur aus den genannten pflanzlichen Lebensformen, sondern auch aus anderen z. B. aus Grasfluren, Gehölzen und den verschiedensten Mischformen zwischen letzteren beiden Vereinen bestehen kann.

Ein neues, sehr einfaches Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Radium-Emanations-Präparaten¹.

Von P. M. WOLF und N. RIEHL, Berlin.

(Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft.)

Für viele Anwendungen, insbesondere solche medizinischer Art, werden Radiumemanationspräparate von *sehr kleinem Volumen* benötigt. Die Herstellung dieser „konzentrierten“ Emanationspräparate war bisher mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die Emanation, die von Radiumpräparaten abgegeben wird, ist nämlich stets so stark *mit anderen Gasen* (H_2O , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 u. a.) *verdünnt*, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, die Emanation auf das gewünschte kleine Volumen zu bringen². Will man also Emanationspräparate kleinen Volumens herstellen, so ist man genötigt, die Emanation vorher einem Reinigungsprozeß zu unterwerfen und sie von den erwähnten Fremdgasen zu befreien. Es sind hierzu eine Reihe verschiedener Reinigungsmethoden vorgeschlagen worden³. Dieselben besitzen einen gemeinsamen Mangel, der bei der praktischen Anwendung sehr störend ist. Sie beruhen nämlich alle auf der Verwendung außerordentlich komplizierter Hochvakuumapparaturen, deren Betrieb nur in einem entsprechend eingerichteten Institut möglich ist und deren Bedienung ein mit Vakuumtechnik vertrautes und physiko-chemisch ausgebildetes Personal erfordert. Hierzu kommt noch, daß die Apparaturen nur dann rationell arbeiten, wenn man Radiummengen von mindestens 1 g verwendet⁴, was natürlich mit sehr großen Anlagekosten verbunden ist. Hauptsächlich diese Gründe

haben es mit sich gebracht, daß in der ganzen Welt nur einige wenige vom Schicksal begünstigte Stellen vorhanden sind, an denen konzentrierte Radiumemanationspräparate hergestellt werden. Eine weitere Verbreitung der Emanationstherapie war unmöglich und dies um so mehr, als die kurze Lebensdauer der Emanation keinen längeren Transport gestattet und für jeden Bedarfsfall eine besondere Anforderung der Emanation notwendig ist.

Die Beseitigung dieser Nachteile ist insofern von besonderer Wichtigkeit, als die sog. *intratumorale* Behandlung ein immer größer werdender Faktor in der Strahlentherapie wird und gerade die konzentrierten Emanationspräparate für diese Zwecke besonders geeignet sind.

Im folgenden soll über eine neue, einfache, und daher allgemein anwendbare Methode zur Herstellung konzentrierter Emanationspräparate berichtet werden. — Verschiedenartige Stoffe, insbesondere hochmolekulare Flüssigkeiten und Kolloide, wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, *Radiumemanation zu absorbieren*, in der Absicht, diese Eigenschaft zur Konzentrierung der Emanation zu verwenden. Es wurde der *Verteilungskoeffizient* α , d. h. das Verhältnis der *räumlichen* Emanationskonzentration in dem betreffenden Stoff zu der in Luft bestimmt. Es gelang zunächst jedoch nicht, eine Substanz zu finden, deren α wesentlich größer war als die aus der Literatur bereits bekannten α -Werte. Erst in der sog. *aktiven Kohle (Absorptionskohle)* fand sich ein Material, das ein wesentlich höheres Absorptionsvermögen für Emanation zeigte. Es wurde eine große Anzahl verschiedener Absorptionskohlen untersucht und auch hierbei stets wieder die Größe α bestimmt. Die Kohle wurde also gewissermaßen als Flüssigkeit aufgefaßt. Für Absorptionskohle verschiedener Provenienz ergaben sich überraschend hohe α -Werte von über 200, in einem Falle sogar ca. 1700, d. h. die *räumliche* Emanationskonzentration in der Kohle verhielt sich

¹ Nach einem von P. M. WOLF in der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 11. März 1929 gehaltenen Vortrag.

² So entwickelt z. B. nach A. DEBIERNE 1 g Radium in wässriger Lösung durch seine Strahlenwirkung pro Tag 13 ccm Gas (hauptsächlich Knallgas).

³ M. CURIE, Radioaktivität, Deutsche Ausg. I, 307f.; E. RUTHERFORD, Radioactive Substances 1913, 478; S. C. LIND, Wien. Ber. 120, 1709 (1911); W. DUANE, Physic. Rev. (2) 5, 311 (1915); V. F. HESS, Philosophic. Mag. (6) 47, 713 (1924).; W. MUND, Bull. Soc. Chim. Bel. 33, 256 (1924).

⁴ V. HESS, Philosophic. Mag. 47, 713 (1924).

zu der in der Luft wie 1700 : 1¹. Diese Tatsache führte zu dem folgenden Verfahren zur Herstellung konzentrierter Emanationspräparate.

Ein kleiner, mit Emanation zu füllender Behälter (meist eine Gold- oder Glascapillare) wird mit feingepulverter aktiver Kohle gefüllt und an ein emanierendes Radiumpräparat angeschlossen. Macht man das Volumen des emanierenden Radiumpräparates genügend klein, und vermeidet man tote Volumina, so wandert die Emanation *nahezu quantitativ* in die Kohle².

Nach dem HENRYschen Gesetz, das bei der Kleinheit der Emanationsmengen hier zweifelsohne gilt, ist

$$\frac{\text{Em. Menge i. Kohle}}{\text{Em. Menge i. Präparat}} = K \cdot \frac{\text{Vol. d. Kohle}}{\text{Vol. d. Präparates}}$$

Man sieht daraus, daß ein um so größerer Bruchteil der Emanation in die Kohle wandert, je kleiner das Volumen des Präparates ist.

Es fragt sich nun, wie es gelingt, das Volumen des emanierenden Radiumpräparates genügend klein zu machen. Feste Radiumsalze haben zwar ein kleines Volumen, jedoch kein nennenswertes Emanierungsvermögen. Gelöste Radiumsalze, die sowohl kleines Volumen als auch hohes Emanierungsvermögen haben können, sind als Flüssigkeiten unbrauchbar. Geeignete Radiumpräparate stehen uns aber in den von O. HAHN im Jahre 1923 entdeckten *hochemanierenden Trockenpräparaten* zur Verfügung³. Dieselben sind bekanntlich oberflächenreiche Metallhydroxydgel (meist Eisenhydroxyd), in die das Radium in sehr feiner, nahezu molekularer Verteilung eingelagert ist. Die hohe Porosität des Eisenhydroxydgels bewirkt es, daß die aus dem Radium entstehende Emanation leicht durch die zahlreichen Kanäle ins Freie gelangen

¹ Neuerdings haben A. BECKER und K. H. STEHBERGER (Ann. Physik (5) 1, 529 [1929]) eine sehr ausführliche Untersuchung über diese Erscheinung durchgeführt. Sie untersuchten allerdings nur eine einzige Kohlensorte. Auf Grund ihrer Angaben läßt sich errechnen, daß diese Kohle einen α -Wert von nur rund 200 hatte, wenn man, wie wir, den Koeffizienten α als das Verhältnis der *räumlichen* Konzentration definiert.

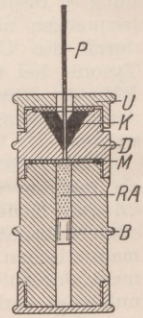
² Das Vorhandensein der Kohle im Emanationsbehältnis wirkt bei den in Frage kommenden medizinischen Anwendungen keineswegs störend, da es bei diesen auf die Wirkung der durchdringenden γ -Strahlen ankommt.

³ O. HAHN, Z. Elektrochem. 29, 189 (1923); Naturwiss. 12, 1141 (1924); Liebigs Ann. 440, 121 (1924) Berlin. Ber. 1925, 276; O. HAHN und J. HEIDENHAIN, Ber. 59, 284, 1926.

kann. — Das Mengenverhältnis Radium : Eisen ist bei den HAHNSchen Präparaten normaler Weise derart, daß auf 1 Radiumatom etwa 100 Eisenatome kommen. Es stellte sich heraus, daß bei diesem Mengenverhältnis das Volumen des Präparates pro Milligramm Radium für unsere Zwecke noch etwas zu groß war. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, konzentriertere HAHNSche Präparate herzustellen, was auch gelungen ist. Über die dabei angewandten Methoden und die erreichten Ergebnisse soll an anderer Stelle berichtet werden.

Die Figur stellt den Apparat im Schema dar. Das Radium (in Form eines HAHNSchen Präparates) ist im Raum *Ra* untergebracht und nach unten hin luftdicht abgeschlossen. Oben ist das Präparat mit der Platte *M* aus porösem Material (etwa Pappe) bedeckt. Durch diese Pappe diffundiert die vom Radium entwickelte Emanation in die Goldcapillare *P*, um dort von der aktiven Kohle absorbiert zu werden. Zu der Gewinnung von Emanation setzt man den Konus *K*, in den die kohlegefüllte Goldcapillare eingekittet ist, in die kegelförmige Vertiefung in der Kappe *D* ein und schraubt zwecks Abdichtung die Kappe *U* mit einem Gummiring auf. Nun überläßt man die Apparatur sich selbst und wartet ab, bis die gewünschte Emanationsmenge entstanden ist. Alsdann wird das kohlegefüllte Goldröhrchen, in dem praktisch alle Emanation enthalten ist, mit einer Zange abgetrennt. Das gefüllte Röhrchen kann dann zu „Emanationsstäbchen“ der gewünschten Länge zerschnitten werden. Die Dosierung (Emanationsmenge pro Zentimeter der Goldcapillare) kann man natürlich durch Variation der Länge der Goldcapillare beliebig ändern. Man erhält mit dem Apparat leicht Konzentrationen von 0,5–2 Millicurie pro 1 cm Länge (oder 1 mc pro Kubikmillimeter Volumen), wie sie in der Therapie verwendet werden. Die Ausbeute beträgt über 90 % der gesamten entstandenen Emanation, ist also sehr günstig. Es hat sich ferner erwiesen, daß die Ausbeute ganz unabhängig von der Luftfeuchtigkeit und anderen ähnlichen Faktoren ist. Statt einer Goldcapillare kann man natürlich auch einen beliebig anders geformten Behälter ansetzen und mit Emanation füllen.

Zum Schluß sei noch betont, daß der Apparat auch mit der kleinsten Menge Radium arbeitet.



Zuschriften.

Der Herausgeber bittet, 1. im Manuskript der *Zuschriften* die Notwendigkeit einer raschen Veröffentlichung an dieser Stelle zu *begründen*, 2. die Mitteilungen auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken. Bei längeren Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die Zuschriften hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

Die paramagnetische Drehung der Polarisationssebene in der Nähe von Absorptionslinien.

Daß neben der als Begleiterscheinung des Zeeman-effektes auftretenden „diamagnetischen“ Drehung der

Polarisationsebene (Faradayeffekt) eine auf der Einstellung der Atome bzw. Moleküle im magnetischen Feld beruhende „paramagnetische“ Drehung auftritt, ist vor einiger Zeit von LADENBURG¹ mit Hilfe der

¹ R. LADENBURG, Z. Physik 34, 898 (1925); 46, 168 (1927). Siehe dort weitere Literaturangaben.

Dispersionstheorie unter Heranziehung der LANGEVINschen Theorie des Paramagnetismus gezeigt worden. Der diamagnetische Anteil der Drehung erreicht in unmittelbarer Nähe der Eigenfrequenz seine größten Werte, ist symmetrisch zu beiden Seiten der Linien und temperaturunabhängig. Dagegen ist der paramagnetische Anteil in größerem Abstand von der Eigenfrequenz merklicher, weist einen unsymmetrischen Verlauf auf, so, daß die Drehung auf einer Seite der Eigenfrequenz unter Umständen das dem Faradayeffekt entgegengesetzte Vorzeichen erhält, und ist stark temperaturabhängig. Die paramagnetische Drehung ist bisher nur in großem Abstand von den Eigenfrequenzen nachgewiesen, in neuerer Zeit vor allem durch die Untersuchungen von J. BECQUEREL¹ an Tysonit bei tiefen Temperaturen. In unmittelbarer Nähe der Absorptionslinien von Metaldämpfen konnte der paramagnetische Effekt bisher nicht nachgewiesen werden.

Die Verhältnisse liegen hier insofern ungünstig, als bei den isoliert liegenden Absorptionslinien von Cd und Tl der paramagnetische Effekt nicht auftritt oder beobachtbar ist, weil das für die Größe des paramagnetischen Effektes maßgebende magnetische Moment des zu der Linie gehörenden unteren Niveaus null oder verhältnismäßig klein ist. Bei den Hauptserienlinien der Alkalien scheidet der Nachweis daran, daß bei Na und K die Abstände von den Linien, bei denen der Effekt meßbare Größe erhalten sollte, vergleichbar mit der Dublettaufspaltung oder größer als diese sind. Es könnte hier nur die Summe der Effekte beider Linien des Dubletts gemessen werden, in der der paramagnetische Anteil wieder nur sehr geringe Größe erhält, da der Sinn der Unsymmetrie an beiden Linien verschieden ist.

Bei einer gemeinsam mit Herrn W. MÜHLENBRUCH durchgeführten Untersuchung an Cs mit anderen Zielen wurden an den weit auseinanderliegenden Linien $1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$ (8944 ÅE) und $1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ (8521 ÅE) bei Dampfdrucken von über 1 mm, bei denen die Drehung in Abständen von über 10 ÅE meßbare Größe erhält, zunächst schwache Unsymmetrien der Drehung merklich. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinung bei noch höheren Dampfdrucken (10 mm und darüber), bei denen Drehungen von 45° in einem Abstand von der Größenordnung 50 ÅE beobachtet werden, zeigten, daß die Unsymmetrie um so deutlicher hervortritt, in je größerem Abstand von der Linie beobachtet wird. Dabei ist der Sinn der Unsymmetrie an beiden Linien entgegengesetzt. An der Linie $1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ fällt die Drehung auf der langwelligen Seite mit wachsendem Abstand von der Linie langsamer ab als auf der kurzwelligen, dagegen umgekehrt bei der Linie $1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$ auf der kurzwelligen Seite langsamer als auf der langwelligen. Das ganze Verhalten ist durchaus so, wie es nach den Überlegungen von LADENBURG bei Berücksichtigung des paramagnetischen Effektes zu erwarten ist.

Die bisherigen Messungen sind für eine quantitative Auswertung des paramagnetischen Effektes wenig geeignet. Die benutzte Anordnung ist im Prinzip die schon früher benutzte². Zur spektralen Zerlegung wurde ein STEINHEILScher Dreiprismenspektrograph mit einer Dispersion von 100 ÅE/mm bei 8500 ÅE und ein — leider nicht sehr lichtstarkes — Plangitter in Autokollimationsaufstellung mit einer Dispersion von

8 ÅE/mm benutzt. Die Messungen mit dem Prismenspektrographen sind wegen der kleinen Dispersion, die mit dem thermisch schlecht geschützten Gitter wegen der langen Belichtungszeiten verhältnismäßig ungenau.

Aus der LADENBURG-KRAMERS-HEISENBERGSchen Dispersionsformel unter Benutzung der von GOUDSMIT und KRONIG sowie HÖNL angegebenen Formeln für die Intensitäten der Zeemaneffektcomponenten ergibt sich in einer für hohe Temperaturen gültigen Näherung für den Verlauf der Drehung in der Umgebung einer isolierten Absorptionslinie, bei der die Impulsquantenzahl des unteren Niveaus j und die des oberen j' ist:

$$\chi = \frac{2e^2\alpha}{mc} N_j f_{jj'} \frac{v^2 F(j'j)}{(v_{jj'}^2 - v^2)^2} \left[1 + \frac{gh}{4kT} \frac{G(j)}{F(j'j)} \frac{v_{jj'}^2 - v^2}{v_{jj'}} \right].$$

Dabei ist für

$$\begin{aligned} j' &= j; F(j'j) = \frac{1}{2}(g + g'); G(j) = -1 \\ j' &= j + 1; F(j'j) = g' - \frac{1}{2}(g - g')j; G(j) = j \\ j' &= j - 1; F(j'j) = g' + \frac{1}{2}(g - g')(j + 1); \\ &G(j) = -(j + 1) \end{aligned}$$

($\alpha = \frac{|e|H}{4\pi mc}$ (Lamorfrequenz); e und m Ladung und

Masse des Elektrons, N_j Anzahl der Atome im unteren Zustand, $f_{jj'}$ Stärke und $v_{jj'}$ Schwingungszahl der Linie, g LANDEScher Aufspaltungsfaktor). Aus dieser Formel folgt die beobachtete Unsymmetrie, insbesondere die Verschiedenheit ihres Sinnes für beide Linien. Quantitativ verhältnismäßig gut auswertbar sind nur einige Aufnahmen an der intensiveren Linie $1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ (8521 ÅE), bei denen auf einer Aufnahme je zwei um 90° verschiedene Drehungen auf beiden Seiten der Linie ausmeßbar sind. Es ergeben sich für $b = \frac{gh}{4kT} \frac{G(j)}{F(j'j)}$ die Werte der folgenden Tabelle.

Spektrograph	T_{abs}	$b \cdot 10^{14}$	
		gemessen	berechnet
Gitter	592	4,1	3,5
Prismen	575	3,8	3,6
Prismen	575	3,6	3,6

Der Fehler der gemessenen Werte beträgt etwa $\pm 15\%$. Die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert ist befriedigend. Danach ist der paramagnetische Effekt auch in der Nähe von Absorptionslinien als sichergestellt zu betrachten. Es ist unschwer möglich, die Genauigkeit der Messung wesentlich zu erhöhen. Die Resultate der vorläufigen Messungen werden mitgeteilt, da die im Gange befindliche Ausführung von Präzisionsmessungen noch längere Zeit beanspruchen wird.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, den
17. Juni 1929. R. MINKOWSKI.

Dissymmetrie der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld.

In meiner Schrift „Axialität der Lichtemission und Atomstruktur“ (Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927) habe ich einen Fall von Dissymmetrie der Lichtemission beschrieben. Wenn nämlich Atome eines Elementes, z. B. des Heliums, in einem Gase, z. B. in Wasserstoff, sich bewegen, so ist unter Umständen bei gewissen Linien der bewegten Atome die Emission nach der Seite entgegengesetzt zur Bewegung intensiver als in der Richtung der Bewegung. Diese Erscheinung ist eine der Tatsachen, aus welchen ich den Schluß gezogen habe, daß die Atome der Elemente eine axiale

¹ J. BECQUEREL und W. J. DE HAAS, Z. Physik 52, 678 (1929).

² R. MINKOWSKI, Ann. Physik 66, 206 (1921).

Struktur besitzen und daß außerdem die Lichtemission von Seite des einzelnen Atoms in der Form von Lichtwirbeln erfolgt (vgl. meine Schrift „Atomstruktur und Atombindung“, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1928).

Auf Grund der Erkenntnis der Axialität der Atomstruktur und der Lichtemission ist es mir in dem letzten halben Jahr gelungen, eine neue Erscheinung aufzufinden, nämlich die Dissymmetrie der Lichtemission der Atome chemischer Elemente im elektrischen Felde; *es ist nämlich die Emission gewisser Linien eines Elements längs der Achse eines über seine Atome gelegten elektrischen Feldes in den zwei Richtungen dieser Achse, oder allgemeiner, nach den zwei Seiten der Ebene senkrecht zu dieser Achse verschieden intensiv.*

Ich teile hier zunächst nur das wichtigste Ergebnis meiner Beobachtungen am Wasserstoffatom für den Fall der Emission längs der Achse des überlagerten elektrischen Feldes mit; sie wurden durchgeführt an den Linien H_{α} , H_{β} , H_{γ} und H_{δ} und haben für diese Linien folgende allgemeine Gesetzmäßigkeit ergeben:

Es werden längs der Achse des elektrischen Feldes diejenigen Komponenten der Wasserstofflinien emittiert, welche bei Querstellung von Sechsehse und Feldachse elektrisch senkrecht zur Feldachse schwingend erscheinen, und zwar sowohl die nach Rot verschobenen

(„roten“) Komponenten wie die nach Violett verschobenen („violetteten“) Komponenten; *indes werden die violetten Komponenten in die Richtung des Feldes erheblich intensiver emittiert als entgegengesetzt zur Feldrichtung; umgekehrt werden die roten Komponenten der Wasserstofflinien entgegengesetzt zur Feldrichtung intensiver emittiert als in die Richtung des Feldes.* Aus dieser Erscheinung erklärt sich eine Beobachtung, welche Herr WIERL unabhängig von mir gemacht hat; er hat nämlich gefunden, daß bei der Linie H_{γ} für den Fall, daß die Schichtung entgegengesetzt zur Feldrichtung läuft, die violetten Komponenten intensiver erscheinen als die roten Komponenten.

Mit der Tatsache der Dissymmetrie der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen Felde sind unvereinbar die BOHR-EPSTEIN-KRAMERSsche Theorie und die HEISENBERG-SCHRÖDINGERSche Theorie hinsichtlich der Intensität der Lichtemission des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld, ferner das auf die zweite Theorie gegründete Theorem SOMMERFELDS über die Symmetrie des Wasserstoffatoms. Denn aus diesen Theorien folgt, daß die Intensität der Emission in bezug auf die Ebene senkrecht zur Feldachse symmetrisch sein sollte.

Großhesselohe-München, den 26. Juni 1929.

J. STARK.

Besprechungen.

WARBURG, EMIL, *Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende*. 21. und 22. völlig neubearbeitete Auflage. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1929. XX, 486 S. und 453 Originalabbildungen. 16 × 24 cm. Preis geh. RM 14.—, geb. RM 15,80.

Das Lehrbuch der Experimentalphysik von EMIL WARBURG, das nunmehr in der 21. und 22. Auflage erscheint, ist zu bekannt, als daß es einer ausführlichen Besprechung bedürfte. Viele Studentengenerationen (die erste Auflage erschien 1893), insbesondere Studierende der Physik, haben an Hand dieses Lehrbuches die Grundlagen der Physik sich zu eigen gemacht. Auch der Referent darf sich zu diesem Kreise rechnen. Schon als jungen Studenten machte uns die Prägnanz des Ausdruckes, die vorbildliche Klarheit und die Sauberkeit der Definitionen den größten Eindruck. Man mußte scharf aufpassen beim Lesen jedes einzelnen Satzes. Selten gelang es, die Grundlagen der Physik in einem relativ so dünnen Bande darzustellen. Im Laufe der

Jahre ist das Buch nur unwesentlich dicker geworden, obwohl immer die unterdes erzielten Fortschritte der Physik berücksichtigt wurden. Diesmal hat der Autor in einem Bande von 482 Seiten eine systematische Neubearbeitung herausgebracht, in der auch die Grundlagen der neuesten Entwicklung der Physik (Radioaktivität, Strahlung, Quantentheorie, Atomphysik) in der von ihm gewohnten meisterhaften Weise dargestellt sind. Die deutschen Physiker werden es mit stolzer Freude begrüßen, daß der Nestor der deutschen Physik in seinem 84. Lebensjahre die Kraft und Frische besitzt, eine solche Neuauflage seines Lehrbuches herauszubringen, trotzdem er in altgewohnter Weise eine reiche Forschertätigkeit entfaltet. Wie gesagt, ein Eingehen auf Einzelheiten erübrigt sich. Es ist nur nötig, die Dozenten der Physik und die Studierenden auf die neue Auflage hinzuweisen. Auch in der neuen Form wird das Buch seine alte Gemeinde behalten und viele neue Freunde hinzugewinnen.

J. FRANCK, Göttingen.

Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten.

Ergebnisse der Syphilisexpedition in die burjätisch-mongolische Republik. Wichtige medizinische Ergebnisse hatte die von der deutschen Notgemeinschaft und der Sowjetrepublik ausgerüstete Expedition zur Erforschung der Syphilis unter einem wenig oder unbehandeltem Volksstamm. Über sie berichteten ihre Führer in der Berliner Medizinischen Gesellschaft 8. Mai 1929.

Prof. BRONNER und Dr. ROSSJANSKI von russischer Seite, Prof. JESSNER als Syphilidologe, Dr. PATZIG als innerer Kliniker und Röntgenuntersucher, Dr. BEHRINGER als Neurologe, das Ehepaar KLOPSTOCK als Serologen führten und begleiteten die Expedition in die burjätisch-mongolische Republik, eine wie man wußte syphilitisch stark durchseuchte Gegend, die aber frei von Frambösie ist. Die einheimische Behandlung geschieht durch die Buddhapriester, welche in genügendem Maße auch Quecksilberpräparate, zum großen Teil

äußerlich, anzuwenden scheinen. Die Untersuchung geschah aus den sich freiwillig einfindenden Kranken, 4760 im ganzen, darunter 3788 Burjäten. Unter diesen hatten an sichtbaren Formen 19 primäre Syphilis, 147 sekundäre Syphilis, 290 meist stark zerstörende tertiäre Syphilis der Haut und der Knochen. 42mal fand sich kongenitale Syphilis. Viel mehr waren latent syphilitisch, ihre Krankheit also nur durch Serumreaktion nachweisbar. Im ganzen ergaben sich unter den Kranken nur 41% mit sichtbaren syphilitischen Anzeichen, bei 59% war die Syphilis latent und nur durch die Serum- und Liquoruntersuchung feststellbar. Unter diesen Kranken wurden 520 Röntgenaufnahmen, 2951 Serum- und 401 Rückenmarksflüssigkeitsuntersuchungen gemacht. Hierdurch wurden viele Aortenkrankungen nachgewiesen, 107 davon zeigten sichere Aortitis und Aneurysmen, 67 wahrscheinliche Aortenkrankung, 20mal fand sich Syphilis des Zentral-

nervensystems, 33 mal metasyphilitische Nervenkrankungen, davon 19mal Tabes, 9mal Taboparalyse, 5mal Paralyse, doch sind vermutlich viel mehr am Nervensystem syphilitisch erkrankt; die leichteren Fälle sind wahrscheinlich zum großen Teil nicht zur Untersuchung gekommen. Einerseits mögen leicht Tabische und Paralytische im Anfangsstadium sich nicht für krank gehalten haben, andererseits mögen sie von den Lamas daran gehindert worden sein, wenn sie diese fragten, ob sie zu den europäischen Ärzten gehen sollten. Es ergab sich also bei diesem mongolischen Volkstamm, daß die modernen (namentlich serologischen) Methoden mehr als doppelt soviel Syphilis als die gewöhnliche äußere Untersuchung gezeigt haben. Aber nicht nur das: bei diesem Stamm, dessen einheimische Behandlung sehr unbedeutend war, kam neben sehr starken tertiären Haut- und Knochenzerstörungen auch eine mindestens so große Zahl von schweren Aorten-, Gehirn- und Rückenmarkserkrankungen vor, wie unter den Völkern Europas. Es kann also die schwere Gefäß-, Gehirn-, Rückenmarkserkrankung weder auf die moderne Salvarsanbehandlung noch auf die das Nervensystem erschütternde Zivilisation bezogen werden, und die Sage vom Freibleiben der außereuropäischen, der modernen Behandlung entbehrenden Völker von Tabes und Paralyse ist durch die Arbeit dieser Expedition zerstört. Die Burjäten sind nicht nur stärker durchseucht mit Syphilis als die europäischen Völkerschaften, sondern sie haben auch die Krankheit in viel ausgebreiteteren, schweren äußeren, zerstörenden Formen als diese, und außerdem noch mindestens ebensoviel schwere syphilitische Aorten- und Zentralnervensystemerkrankungen.

In der Sitzung vom 11. Mai 1929 der *Berliner Anthropologischen Gesellschaft* sprach Frh. von VESCHNER über **anthropologische Untersuchungen an ein-eiigen Zwillingen**. Daß Zwillinge aus einem Ei entstanden sind, ergibt sich am sichersten aus der Ähnlichkeit der beiden Kinder (sog. identische Zwillinge), sicherer als aus dem gleichen Geschlecht und der Einheit der Eihäute. Die Ähnlichkeit kann das ganze Leben lang so auffallend sein, daß kein Zweifel für den Betrachtenden besteht (hierfür brachte v. V. die schlagendsten Bilder). Es ist aber auch möglich, wenn das Aussehen nicht so absolut gleich ist, aus anderen übereinstimmenden Anzeichen, die durch die Familienforschung als geeignet bekannt geworden sind, die ausreichende Übereinstimmung zu errechnen (Haare, Augen, Zähne, Papillarlinien an Handtellern und Fußsohlen). Die ein-eiigen Zwillinge sind für die Erforschung von so großer Bedeutung, weil die verschiedene Einwirkung der Einflüsse der Umwelt (Peristase) hier bei zwei fast völlig gleichen Individuen am besten zu sehen und zu vergleichen ist. Die am Körper erhobenen Maße dividiert durch die Anzahl der genommenen Maße ergibt die durchschnittliche Abweichung. Zu berechnen ist der mittlere Prozentsatz der Abweichungen bei gleicher Umwelt und bei verschiedener Umwelt. Dieser mittlere Prozentsatz ist für die einzelnen Messungsstellen sehr verschieden: der des Längenbreitenindex des Kopfes ist bei gleicher, oder trotz verschiedener Umwelt fast gleich, nämlich 1,1 und 1,0; bei der Körpergröße betragen diese Zahlen 0,2 und 0,5, dagegen sind sie beim Körpergewicht sehr verschieden: 1,4 und 3,6; hier kommt, wie gezeigte Beispiele bewiesen, der Beruf, die verschieden starke körperliche Betätigung usw. der beiden in der Anlage übereinstimmenden Zwillinge in Betracht, die auf das Gewicht einen starken, auf den

Kopfindex fast keinen Einfluß haben. Bei der Berechnung, wieviel von dem Körperzustand der Erbanlage, wieviel den Umwelteinflüssen zuzuerteilen sei, ergibt sich für den Kopf 77% Erbanlage, 23% Umwelteinflüsse, für die Körperlänge 37 und 63%, für das Körpergewicht 57 und 42%, für den Brustumfang 50 + 50%, für die Armlänge 29 + 71%, für die Beinlänge 41 + 59%. Die Gewichtskurve während des Lebens verläuft bei eineiigen Zwillingen sehr ähnlich (oft fast sich deckend), aber bei gleichgeschlechtlichen zweieiigen Zwillingen sehr unregelmäßig. Aus der phylogenetischen Geschichte, der ontogenetischen Entwicklung nebst den peristatischen Einflüssen nähern wir uns dem Verständnis der Eigentümlichkeit des psychophysischen Geschöpfes, welches der Mensch ist. — H. SNETHLAGE berichtet ausführlich über seine vom Jahr 1923 an vorgenommenen ethnologischen Untersuchungen an den Indianern Nordostbrasilien. F. PINKUS.

Der Steppencharakter der argentinischen Pampa. (F. KUEHN, Petermanns Geographische Mitteilungen 1929, 57—62.) Der Verfasser unterzieht die Hypothese SCHMIEDERS, daß die argentinische Pampa ursprünglich ein Waldkleid getragen habe und schon vor der spanischen Eroberung vom Menschen in Grasland umgewandelt worden sei, einer kritischen Nachprüfung, und zwar besonders hinsichtlich der Brauchbarkeit des von SCHMIEDER zu dieser Frage beigebrachten Beweismaterials. Wenn man KUEHN folgen darf, beziehen sich sämtliche Angaben SCHMIEDERS über augenblickliche oder historisch belegte Waldrelikte auf ökologisch bedingten Baumwuchs (Galerie- bzw. Niederungswald, Gebirgswald) und hätten, gerade auch in Verfolg diesbezüglicher Bemerkungen SCHMIEDERS, nicht zur Beweisführung für früher stärkere Waldverbreitung in der Pampa herangezogen werden dürfen. Nicht „very in the heart of the present grassland“ (SCHMIEDER) befänden sich die von SCHMIEDER angegebenen Waldvorkommen, sondern, wie man bei näherem Zusehen erkenne, durchweg randlich. Die „Tierra cocida“ (terrakottaartige, mehr oder weniger verhärtete Erden) dürfe nach im Jahre 1912 von nordamerikanischer Seite herausgebrachten Untersuchungsergebnissen nicht mehr als Beweis für Waldbrennen herangezogen werden. Das heute beobachtbare gute Fortkommen von Bäumen in der Pampa hänge mit der besonderen, von KUEHN beschriebenen Pflege der jungen Setzlinge zusammen; aus dem Samen wachsende Baumgewächse werden nach KUEHNs interessanten Beobachtungen auch heute noch infolge der starken Winde in jungem Alter unmittelbar über dem Erdboden durchgeschliffen und gehen ein. Dementsprechend kommt KUEHN zum Schluß auf die ältere, von SCHMIEDER s. E. zu Unrecht abgelehnte Hypothese zurück, daß in der Tat das Pampaklima, obwohl feuchter als das waldbestandene Innere, waldfeindlich gewesen sei infolge der im Osten Argentinien übermäßig starken Windwirkung. Wennzwar auch diese Ansicht, daß also die Pampa von Natur aus unbewaldet sei, möglicherweise nicht als endgültig zu betrachten sei, so sei doch auf jeden Fall der Gegenbeweis von SCHMIEDER nicht geführt.

Da gerade in der Kulturgeographie die Nachprüfung von Ergebnissen so außerordentlich schwierig, oft fast unmöglich ist, müssen wir KUEHN für seine auf gründlicher Orts- und Sachkenntnis beruhenden Ausführungen zu diesem wichtigen und die Forscher seit langem beschäftigenden Problem sehr dankbar sein.

HANS MORTENSEN.