

22. 12. 1925

Stadt  
büch  
Elbin

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON  
ARNOLD BERLINER

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON HANS SPEMANN IN FREIBURG I. BR.

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE  
UND  
ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 51 (SEITE 1077—1092)

18. DEZEMBER 1925

DREIZEHNTER JAHRGANG

### INHALT:

Max Planck und die Quantentheorie. Von  
H. A. LORENTZ, Haarlem . . . . . 1077

Alfred Merz als meereskundlicher Forscher. Von  
V. WALFRID EKMAN, Lund . . . . . 1082

Über die Chemie komplexer Naturstoffe. Von  
HANS PRINGSHEIM, Berlin . . . . . 1084

ZUSCHRIFTEN UND VORLÄUFIGE MITTEILUNGEN:  
Über Beziehungen zwischen chemischer Kon-

stitution und Reizwirkung. Von E. G. PRINGS-  
HEIM und F. MAINX, Prag . . . . . 1090


Über die *g*-Werte der Terme in Spektren  
höherer Stufe. Von S. GOUDSMIT, Leiden 1090

Natürliche Breite und Druckverbreiterung von  
Spektrallinien. Von R. MINKOWSKI, Hamburg 1091

Bemerkungen zu meinem Aufsatz: Subjektive  
und objektive Sternfarben. Von K. F. BOTT-  
LINGER, Berlin-Neubabelsberg . . . . . 1092

# ZEISS

## Astronomische Instrumente



**Turmteleskop  
der Einstein-Stiftung  
Potsdam  
Astrophysikal. Observatorium**

CARL ZEISS  
JENA

1. Sternwartenkuppel  
4,5 m Durchmesser
2. Holzturm
3. Coelostat mit  
850mm Planspiegel
4. Hilfsspiegel 850mm  
Durchmesser
5. Objektiv 600 mm  
Öffnung, 14 m  
Brennweite
6. Planspiegel
7. Spalt und Kamera
8. Prismenspektro-  
graph, 3 m Brenn-  
weite
9. Gitterspektrograph  
12 m Brennweite

Druckschriften und weitere Auskunft kostenfrei von

## CARL ZEISS · JENA

Der Postvertrieb der „Naturwissenschaften“ erfolgt von Leipzig aus!



## DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen in wöchentlichen Heften und können im In- und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung, jede Postanstalt oder den unterzeichneten Verlag bezogen werden. Preis vierteljährlich für das In- und Ausland 7.50 Reichsmark. Hierzu tritt bei direkter Zustellung durch den Verlag das Porto bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelheft 0.75 Reichsmark zuzüglich Porto.

Manuskripte, Bücher usw. an

Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, erbeten.

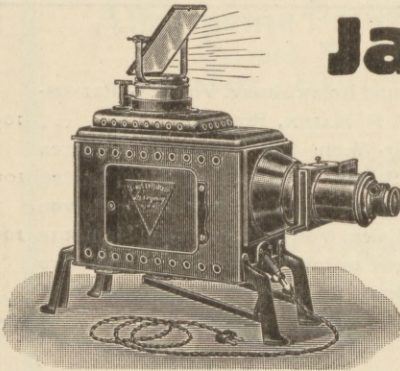
Preis der Inland-Anzeigen:  $\frac{1}{1}$  Seite 150 Reichsmark; Millimeter-Zeile 0.35 Reichsmark. Zahlbar zum amtlichen Berliner Dollarkurs am Tage des Zahlungseingangs.

Für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. — Bei Wiederholungen Nachlaß.

Auslands-Anzeigenpreise werden auf direkte Anfrage mitgeteilt.

Klischee-Rücksendungen erfolgen zu Lasten des Inserenten.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24.  
Fernsprecher: Amt Kurfürst 6050—53. Telegrammadr.: Springerbuch.  
Reichsbank-Giro-Konto: — Deutsche Bank, Berlin, Depositen-Kasse C.



# Janus-Epidiaskop

(D. R. Patent Nr. 366044)

mit hochkerziger Glühlampe zur Projektion von  
**Papier- und Glasbildern**

An jede elektr. Leitung anschließbar!  
Leistung und Preislage unerreicht!

(343)

**Größte Auswahl in Lichtbildern!**

**Ed. Liesegang, Düsseldorf, Postfach 124**

Listen frei

Gegründet 1854

Listen frei!



### Handwörterbuch d. Naturwissenschaften

10 Bände in Halbleder. Herabgesetzter Preis 280 M., auch in bequemen Monatsraten zu beziehen durch die Fachbuchhandlung **Hermann Meusser** in Berlin W 57/2, Potsdamer Str. 75.

Auch jedes andere größere Werk kann gegen erleichterte Zahlungsbedingungen geliefert werden. (347)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

**Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier.** Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Wechselbeziehungen der gesamten Organismenwelt. Von **Emil Abderhalden**, o. ö. Professor und Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. Zweite, vollständig neu verfaßte Auflage. 66 Seiten. 1925. 2.40 R.M.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

# Die Polysaccharide

Von **Hans Pringsheim**

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage — 240 Seiten — 1923 — 7.50 R.M., geb. 9 R.M.

Für

**chemische u. biologische Untersuchungen**

liefern

**Geräte, Apparate und Instrumente**

**Bernhard Tolmacz & Co., G. m. b. H., Berlin N 4**



## Max Planck und die Quantentheorie.

Von H. A. LORENTZ, Haarlem.

Wohl selten hat in einem Zeitraum von kaum einem Dezennium, durch die Entdeckung neuer Erscheinungen und das Emporkommen neuer Denkweisen, eine Wissenschaft eine so tiefgehende Umwandlung erfahren wie vor 25 Jahren die Physik. Das scheidende Jahrhundert hatte in rascher Aufeinanderfolge die Entdeckung der Röntgenstrahlen, der Radioaktivität und des Zeemaneffektes gebracht; man hatte die ersten Aufschlüsse über das Wesen des Elektrons gewonnen, und 1905 sollte EINSTEINS erste Abhandlung über die Relativitätstheorie erscheinen.

In der Mitte dieser merkwürdigen Periode entstand die Quantentheorie, die, indem sie zu einer Atomistik der Energie führte und die Einsicht in die Bedeutung des Diskontinuierlichen in dem Naturgeschehen vertiefte, in ganz besonderem Maße an der Neugestaltung der Physik mitgewirkt hat. Nach und nach hat sie immer weitere Gebiete unter ihre Herrschaft gebracht, den Bau der Atome enthüllt und die Sprache der Spektren enträtselt. So ist sie den Physikern unserer Tage ein unentbehrlicher und zuverlässiger Führer geworden, dessen Anweisungen sie gern folgen. Mögen auch ihre Aussagen manches Mal wie unverständliche Orakelsprüche klingen, wir können uns das gefallen lassen, da wir überzeugt sind, daß große Wahrheiten hinter denselben liegen müssen.

Es ziemt sich wohl, jetzt in Dankbarkeit und Bewunderung daran zurückzudenken, daß PLANCK in der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vom 14. Dezember 1900 mit der Entwicklung seiner Hypothese der Energieelemente den Grund zur Quantentheorie legte, und an der Hand des Meisters noch einmal dem Wege zu folgen, den er damals gegangen ist.

Das Ziel war, die Art und Weise, wie die Intensität der Wärmestrahlung von Temperatur und Wellenlänge abhängt, theoretisch zu deuten; die Grundlagen, auf welchen weiterzubauen war, hatten einerseits die Thermodynamik und statistische Mechanik, andererseits MAXWELLS Theorie des elektromagnetischen Feldes geliefert. Seit KIRCHHOFF wußte man, daß die Energiedichte der schwarzen Strahlung eine von den Eigenschaften spezieller Körper unabhängige Funktion von Temperatur und Wellenlänge ist. Auch hatte BOLTZMANN mit seiner theoretischen Ableitung des STEFANSCHEN Gesetzes, und W. WIEN mit seinem „Verschiebungsgesetz“ wichtige Eigenschaften dieser universellen Funktion ans Licht gebracht. Es erübrigte aber noch, ihre Gestalt völlig anzugeben.

Dies war die Aufgabe, die PLANCK sich auch schon in mancher früheren Arbeit gestellt hatte. In

den in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie erschienenen und Anfang 1900 in den Annalen der Physik zusammengefaßten Untersuchungen über irreversible Strahlungsvorgänge handelte es sich eben darum, den Austausch der Energie zwischen Äther und Materie im einzelnen zu verfolgen. Freilich wurde dabei die Materie weitgehend schematisiert; als ihre Vertreter gelten PLANCKS wohlbekannte lineare Vibratoren oder Resonatoren. Jedes dieser kleinen Gebilde hat eine bestimmte Schwingungszahl und trägt gewisse elektrische Ladungen, durch welche die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfelde ermöglicht wird. Über ihre Struktur brauchen keine bestimmten Voraussetzungen gemacht zu werden; nur wird angenommen, daß ein Vibrator seine Schwingungsenergie bloß durch die von ihm ausgehende Strahlung und nicht durch Widerstände anderen Ursprunges verlieren kann. Andererseits können die bereits vorhandenen Strahlen ihn in Schwingung versetzen oder seine Bewegung verstärken oder schwächen, so daß im allgemeinen die Energie  $U$  des Resonators im Laufe der Zeit zu- oder abnimmt.

Übrigens wird nachdrücklich betont, was PLANCK wiederholt als das Wesentliche der thermodynamischen Behandlung hervorgehoben hat: es kommt gar nicht auf alle die rasch und unregelmäßig wechselnden Einzelheiten in den Vorgängen an, sondern nur auf das, was sich bei „makroskopischer“ Beobachtung zeigen kann. Unter  $U$  ist also ein Mittelwert zu verstehen, berechnet für eine Zeit, die viele Schwingungsperioden umfaßt, aber dennoch so klein ist, daß von den Änderungen, die beobachtbare Größen in derselben erleiden, abgesehen werden darf. Ähnliches gilt von dem Strahlungsfelde. Nicht die einzelnen Schwingungen sind Gegenstand der Untersuchung, sondern nur die Intensitäten der sich in verschiedenen Richtungen durchkreuzenden Strahlen, wobei für jede Richtung und jedes kleine Wellenlängenintervall die Intensität gemessen wird durch die durch ein senkrecht zur Strahlrichtung gestelltes Flächenelement hindurchgehende Energiemenge, und Strahlen, deren Richtungen in einem kleinen körperlichen Winkel eingeschlossen sind, zusammengekommen werden. Mit den Größen, die zur Darstellung dieser Energiemengen eingeführt werden, hängt die Energiedichte in einfacher Weise zusammen.

Das erste Ergebnis ist nun eine aus rein elektromagnetischen Betrachtungen abgeleitete Formel, welche die zeitliche Änderung der Energie des Vibrators, also die Größe  $\frac{dU}{dt}$  zu berechnen gestattet, sobald für den ins Auge gefaßten Zeitpunkt



der Wert von  $U$  und die der Strahlungsintensitäten bekannt sind. Daraus ergibt sich die Bedingung für das Gleichgewicht, wenn man  $\frac{dU}{dt}$  gleich Null setzt.

Bezeichnet man die dem Wellenlängenbereich  $d\lambda$  entsprechende Energiedichte mit  $u d\lambda$ , so lautet das Resultat, Isotropie des Strahlungsfeldes vorausgesetzt,

$$u = \frac{8\pi}{\lambda^4} U. \quad (1)$$

Das Problem wird somit gelöst sein, sobald man für jeden Resonator, d. h. für jede Schwingungszahl  $\nu$ , die Energie  $U$  als Funktion der Temperatur kennt. Dann kennt man eben auch die „Strahlungsfunktion“  $u$  in ihrer Abhängigkeit von  $\lambda$  und  $T$ . Dabei ist noch zu bemerken, daß  $u$  nicht nur die Energiedichte der Strahlung, sondern auch das Emissionsvermögen eines vollkommen schwarzen Körpers bestimmt. Aus diesem kann dann ferner, auf Grund des KIRCHHOFFSchen Gesetzes, die Emission jedes anderen Körpers, dessen Absorptionsvermögen man kennt, abgeleitet werden.

Hier liegt der Punkt, wo es klar wird, daß man mit den früher in der Thermodynamik und den kinetischen Theorien allgemein als gültig angesehenen Sätzen unmöglich zum Ziele gelangen kann, daß also ein neuer Weg eingeschlagen werden muß. Nach dem bekannten Satze von der „Gleichverteilung“ der Energie würde nämlich beim thermischen Gleichgewicht einem Teilchen für jeden seiner Freiheitsgrade im Mittel die kinetische Energie  $\frac{1}{2} k T$  zukommen. PLANCKS linearer Vibrator hätte also, da für ihn die Mittelwerte der potentiellen und der kinetischen Energie gleich sind, im ganzen die Energie

$$U = k T,$$

und die Formel für die Strahlungsfunktion wäre

$$u = \frac{8\pi k T}{\lambda^4}. \quad (2)$$

Ess sind keine feinen Beobachtungen nötig, um einzusehen, daß die Erfahrung diesem Resultate widerspricht. In der Formel ist ja nichts zu sehen von dem Maximum, das die Strahlungsfunktion bei festgehaltener Temperatur für eine bestimmte Wellenlänge aufweist. Auch überzeugt man sich leicht davon, daß die Gleichung in vielen Fällen, und zwar was die kleineren Wellenlängen anbetrifft, zu einer zu großen Energiedichte und einer zu starken Emission führt. Man betrachte z. B. eine polierte Silberplatte bei der Temperatur von  $15^\circ \text{C}$ , und gelbes Licht. Da bei senkrechter Inzidenz die Platte etwa 90% der einfallenden Energie reflektiert, so beträgt ihr Absorptionsvermögen  $\frac{1}{10}$ . Folglich muß in normaler Richtung ihr Emissionsvermögen ein Zehntel von dem eines vollkommen schwarzen Körpers sein. Für diesen letzteren wäre nun, wenn Gleichung (2) gälte, die Emission der absoluten Temperatur proportional; sie würde somit bei  $15^\circ$  etwa

5mal kleiner sein als bei  $1200^\circ$ . Das Emissionsvermögen der kalten Silberplatte wäre also der 50. Teil von dem eines auf  $1200^\circ$  erhitzten schwarzen Körpers. Die von diesem letzteren ausgehende Strahlung ist aber so intensiv, daß der 50. Teil derselben der Beobachtung nicht entgehen könnte. Die Silberplatte müßte im Dunkeln sichtbar sein. Daß sie es nicht ist, beweist, daß die in derselben enthaltenen, dem gelben Lichte entsprechenden Vibratoren nicht entfernt die Wärmebewegung haben, die ihnen bei der Ableitung der Formel (2) zugeschrieben wurde.

Betrachtungen dieser Art zeigen, daß der Satz von der Gleichverteilung der Energie in seiner Anwendung auf die Strahlungserscheinungen unbedingt aufgegeben werden muß. Dieser Schluß wurde von verschiedenen Seiten gezogen, und es bemerkte z. B. RAYLEIGH in einer im Sommer 1900 veröffentlichten kurzen Diskussion des Problems, in der er eine der Gleichung (2) entsprechende Formel ableitete, daß diese jedenfalls nur, bei festgehaltenem  $\lambda$ , für den Grenzfall hoher Temperaturen gelten kann. Er versuchte auch, wie bereits früher (1896) W. WIEN mit bemerkenswertem Erfolg getan hatte, die Formel durch eine bessere zu ersetzen.

PLANCK blieb es aber vorbehalten, das Versagen des Prinzips der Gleichverteilung theoretisch zu begründen.

Einstweilen, in der Abhandlung von der jetzt die Rede ist, beschränkt er sich auf einen ähnlichen Versuch wie die von WIEN und RAYLEIGH gemachten; nur hatte er den glücklichen Gedanken, der ihn später zu der endgültigen Lösung führen sollte, die *Entropie* der Vibratoren und der Strahlung ins Auge zu fassen. Er erkannte, daß es für die Lösung des Problems genügen würde, die Entropie als Funktion der Energie zu kennen.

Es wird nun zunächst die Hypothese eingeführt, daß die Entropie eines Resonators mit der Energie  $U$  den Wert

$$S = - \frac{U}{av} \log \frac{U}{ebv} \quad (3)$$

hat, in welchem  $a$  und  $b$  zwei näher zu bestimmende konstante Größen sind<sup>1)</sup>. Diesem Ausdruck wird ein ähnlicher für die Entropie der Strahlung, in dem dieselben Konstanten vorkommen, an die Seite gestellt und zur Rechtfertigung dieser Annahmen wird sodann die Änderung der Gesamtentropie bei dem Energieaustausch, auf den sich die früher für  $\frac{dU}{dt}$  abgeleitete Gleichung bezog, berechnet. Eine Schlußweise, die der von BOLTZMANN beim Beweise seines H-Theorems benutzten ähnlich ist, zeigte, daß sowohl wenn  $\frac{dU}{dt}$  positiv, als auch wenn es negativ ist, also bei Energieübergängen von beliebiger Richtung, die Gesamtentropie des Systems zunimmt. Sie erreicht ein Maximum, wenn

<sup>1)</sup> Mit  $e$  ist die Grundzahl der natürlichen Logarithmen gemeint.



der durch das Verschwinden von  $\frac{dU}{dt}$  gekennzeichnete Gleichgewichtszustand sich eingestellt hat.

Nach dieser Verifizierung der für die Entropie angenommenen Ausdrücke kann ein weiterer Schritt getan werden, darin bestehend, daß das Entropieprinzip auf den Energieaustausch zwischen zwei Resonatoren verschiedener Schwingungszahl angewandt wird. Im Gegensatz zu der im vorhergehenden betrachteten Wechselwirkung zwischen einem Resonator und der Strahlung, bei der man es jedesmal nur mit einer Frequenz zu tun hatte, ist dieser Austausch, den man sich vorstellen muß, um zu einer Beziehung zwischen den verschiedenen Frequenzen entsprechenden Energiewerten zu gelangen, als eine virtuelle Änderung des Systems zu betrachten. Allerdings kann man sich vorstellen, daß er durch irgendeine geeignete Materie vermittelt wird. Wohlbekannt ist PLANCKS „Kohlenstäubchen“, dessen er sich oft bei ähnlichen Fragen bedient hat.

Das Ergebnis der neuen Überlegung ist nun, daß für zwei Vibratoren mit beliebigen Schwingungszahlen, wenn Gleichgewicht bestehen soll, der Ausdruck

$$\frac{dS}{dU}$$

den gleichen Wert haben muß. Es liegt nahe, diesen mit dem reziproken Werte der absoluten Temperatur  $T$  zu identifizieren, und das Verfahren läuft also darauf hinaus, daß man die bekannte thermodynamische Beziehung

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} \quad (4)$$

auf die Resonatoren anwendet. Substituiert man für  $S$  den Wert (3), so findet man die Energie  $U$  des Resonators, in  $T$  und  $\lambda$  ausgedrückt, und so dann aus (1) für die Strahlungsfunktion<sup>1)</sup>

$$u = \frac{8\pi b c}{\lambda^5} e^{-\frac{ac}{\lambda T}}$$

Schließlich liefert der Vergleich mit den Beobachtungen die Werte der Konstanten  $a$  und  $b$ .

Das Resultat entspricht genau dem oben genannten von W. WIEN aufgestellten Strahlungsgesetze, dessen wenigstens angenäherte Gültigkeit gerade damals durch die fortgesetzten Untersuchungen von PASCHEN, sowie von LUMMER und PRINGSHEIM dargetan worden war.

Indes war PLANCK mit seiner Ableitung keineswegs zufrieden. Das Bedürfnis, sich von der Willkür in den Formeln für die Entropiewerte zu befreien, läßt ihm keine Ruhe und alsbald, in der im April 1900 in den Annalen der Physik erschienenen Arbeit „Entropie und Temperatur strahlender Wärme“, kommt er auf das Problem zurück. Er fängt dabei wieder mit der Berechnung der Entropieänderung an, die den Energieaustausch zwischen einem Vibrator und dem Strahlungsfelde begleitet, und bedient sich dabei seiner früheren Formeln.

<sup>1)</sup>  $c$  bedeutet die Lichtgeschwindigkeit.

Dieses Mal wird aber zunächst über die Beziehung zwischen  $U$  und  $S$  gar keine bestimmte Annahme gemacht. Das Resultat lautet wie folgt: Ist die Energie des Resonators um  $\Delta U$  verschieden von dem Werte  $U$ , den sie im Falle des Gleichgewichtes haben würde, und ändert sich dann bei der Wechselwirkung seine Energie um  $dU$ , so ist die Änderung der gesamten Entropie des Systems, die positiv sein muss,

$$dU \cdot \Delta U \cdot \frac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2}.$$

Offenbar erfordert die Stabilität des Gleichgewichtes, daß  $dU$  und  $\Delta U$  entgegengesetzte Vorzeichen haben; die Energie des Resonators muss durch die Wechselwirkung abnehmen, wenn sie anfangs größer ist als dem Gleichgewichtszustand entsprechen würde. PLANCK setzt also

$$\frac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2} = -f(U), \quad (5)$$

wo  $f$  eine positive Funktion von  $U$  ist, und schreibt demgemäß für die Entropievermehrung

$$-dU \cdot \Delta U \cdot f(U). \quad (6)$$

Das Resultat zeigt, daß man, wenn man sich lediglich auf den Satz der Entropievermehrung stützen will, für  $S$  sehr verschiedene Funktionen von  $U$  annehmen kann. Um eine bestimmte Strahlungsformel zu gewinnen, wird es daher nötig sein, irgendeine weitere einschränkende Bedingung einzuführen, und zu einer solchen glaubt er nun folgenderweise zu gelangen:

Gesetzt, das System enthalte eine große Zahl  $N$  von Resonatoren, die gleichbeschaffen sind und sich fortwährend alle in demselben Bewegungszustande befinden. Ist dann für jeden einzelnen der Gleichgewichtswert der Energie  $U$  die Abweichung von diesem Werte  $\Delta U$  und die in einem kurzen Zeitintervall erfolgende Änderung  $dU$ , so sind die entsprechenden Größen für die ganze Gruppe  $U_N = NU$ ,  $\Delta U_N = N\Delta U$  und  $dU_N = NdU$ .

Da nun die Vorgänge, die sich an den verschiedenen Vibratoren abspielen, als voneinander unabhängig betrachtet werden dürfen, so ist die Änderung der Entropie des Systems  $N$  mal so groß wie sie bei dem einzelnen Vibrator war. Andererseits kann man die Betrachtungen, die zu dem Ausdruck (6) geführt haben, auch ebensogut auf die  $N$  Resonatoren zusammengenommen anwenden. Es muß also die Gleichung gelten

$$dU_N \Delta U_N f(U_N) = NdU \Delta U f(U), \quad (7)$$

d. h.  $Nf(U_N) = f(U)$ ,

oder  $NUf(NU) = Uf(U)$ .

Dies zeigt, daß die Funktion  $Uf(U)$  bei Änderung des Argumentes konstant bleibt, und es wird also

$$f(U) = \frac{\text{const}}{U},$$

oder nach (5)

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U},$$

wo die positive Konstante  $\alpha$  nur noch von der Schwingungszahl  $\nu$  abhängen kann.



Hieraus folgt

$$S = -\alpha U \log(\beta U)$$

mit einer zweiten von  $\nu$  abhängigen positiven Konstante  $\beta$ . Da nun aus dem WIENSCHEN Verschiebungsgesetze folgt, daß  $S$  nur von  $\frac{U}{\nu}$  abhängen kann, so kommt man notwendig zu Formel (3) und damit zu WIENS Strahlungsgesetz.

Es hatte also zunächst den Anschein, daß man auf theoretischem Wege zu keinem anderen als diesem letzteren würde gelangen können. Als dann aber in den nächsten Monaten die Messungen von RUBENS und KURLBAUM die Unzulänglichkeit der WIENSCHEN Formel außer Zweifel gesetzt hatten, und von verschiedenen Seiten Abänderungen derselben vorgeschlagen wurden, kamen bei PLANCK Zweifel an seiner Beweisführung auf, und er machte ebenfalls einen Versuch, und, wie sich nachher zeigen sollte, einen sehr glücklich gelungenen, die Formel zu vervollkommen. In der in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft vom 19. Oktober 1900 vorgetragenen Mitteilung „Über eine Verbesserung der WIENSCHEN Spektralgleichung“, in der er an die oben mit (7) bezeichnete Beziehung anknüpft, heißt es:

„In jener Funktionalgleichung stellt der Ausdruck auf der rechten Seite sicher die genannte Entropieänderung dar, weil sich  $N$  ganz gleiche Vorgänge unabhängig von einander abspielen, deren Entropieänderungen sich daher einfach addieren müssen. Dagegen würde ich es wohl für möglich, wenn auch immer noch für nicht leicht begreiflich und jedenfalls schwer beweisbar ansehen, daß der Ausdruck links nicht allgemein die ihm früher von mir zugeschriebene Bedeutung besitzt: mit anderen Worten: daß die Werte von  $U_N$ ,  $dU_N$  und  $\Delta U_N$  gar nicht hinreichen, um die fragliche Entropieänderung zu bestimmen, sondern daß dazu auch  $U$  selber bekannt sein muß. Im Verfolg dieses Gedankens bin ich schließlich dahin gekommen, ganz willkürlich Ausdrücke für die Entropie zu konstruieren, welche, obwohl komplizierter als der WIENSCHEN Ausdruck, doch allen Anforderungen der thermodynamischen und elektromagnetischen Theorie ebenso vollkommen Genüge zu leisten scheinen wie dieser.

Unter den so aufgestellten Ausdrücken ist mir nun einer besonders aufgefallen, der dem WIENSCHEN an Einfachheit am nächsten kommt und der, da letzterer nicht hinreicht, um alle Beobachtungen darzustellen, wohl verdienen würde, daraufhin näher geprüft zu werden. Derselbe ergibt sich, wenn man setzt

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}$$

Er ist bei weitem der einfachste unter allen Ausdrücken, welche  $S$  als logarithmische Funktion von  $U$  liefern (was anzunehmen die Wahrscheinlichkeitsrechnung nahelegt) und welche außerdem für kleine Werte von  $U$  in den WIENSCHEN Ausdruck übergehen.“

Da nach dem Verschiebungsgesetze  $S$  eine Funktion von  $\frac{U}{\nu}$  ist und also der zweite Differentialquotient die Form  $\frac{1}{\nu^2} F\left(\frac{U}{\nu}\right)$  hat, so muß  $\beta$  notwendig der Schwingungszahl  $\nu$ , und die Konstante  $\alpha$  [die nach (5) negativ ist] deren Quadrat proportional sein. Indem er dies berücksichtigt, gelangt PLANCK zu der zweikonstantigen Formel<sup>1)</sup>

$$u = \frac{C\lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}$$

Hiermit hatte er seine berühmte Strahlungsgleichung gewonnen. Zwar fehlte noch eine vollständige Ableitung aus allgemeinen Prinzipien, aber es vergingen nur wenige Wochen, bis er auch über eine solche berichten konnte. In der Darstellung, die PLANCK dann schließlich von seiner Theorie gab<sup>2)</sup>, äußert er zunächst wieder, aber jetzt mit größerer Entschiedenheit, das Bedenken gegen die für das WIENSCHEN Gesetz gegebene Ableitung, das schon früher bei ihm aufgekommen war. „Es wird vor allem nötig sein, in der Reihe der Schlußfolgerungen, welche zum WIENSCHEN Energieverteilungsgesetz führten, dasjenige Glied ausfindig zu machen, welches einer Abänderung fähig ist; sodann aber wird es sich darum handeln, dieses Glied aus der Reihe zu entfernen und einen geeigneten Ersatz dafür zu schaffen.“

Den schwachen Punkt findet er bei erneuter Prüfung in dem der obigen Gleichung (7) zugrunde liegenden Satz, „daß bei einer unendlich kleinen irreversiblen Änderung eines nahezu im thermischen Gleichgewicht befindlichen Systems von  $N$  gleichbeschaffenen, im nämlichen stationären Strahlungsfeld befindlichen Resonatoren die damit verbundene Vermehrung ihrer Gesamtentropie  $S_N = NS$  nur abhängt von ihrer Gesamtenergie  $U_N = NU$  und deren Änderungen, nicht aber von der Energie  $U$  der einzelnen Resonatoren“.

Weil, wie PLANCK es ausdrückt, Entropie „Unordnung“ voraussetzt, so muß gerade die Ungleichheit der einzelnen Energiewerte eine wesentliche Rolle spielen. In diesem Gedankengange geht er jetzt daran, die Entropie der Resonatoren zu berechnen, und zwar dient ihm dabei das BOLTZMANNSCHE Prinzip, nach welchem die Entropie eines Systems in einem bestimmten Zustande, gemäß der Formel

$$S = k \log W,$$

durch die „Wahrscheinlichkeit“  $W$  dieses Zustandes gegeben ist.

Es kommt also darauf an, die Wahrscheinlichkeit dafür zu finden, daß die  $N$  Resonatoren insgesamt die Schwingungsenergie  $U_N$  besitzen. „Hierzu ist es notwendig“ (in diesem Satze liegt der

<sup>1)</sup> In derselben bedeutet  $c$  nicht die Lichtgeschwindigkeit.

<sup>2)</sup> Ich folge nicht der Mitteilung in den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, sondern der ausführlicheren Abhandlung („Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum“), die im März 1901 in den Ann. d. Physik erschien.



Keim der Quantentheorie), „ $U_N$  nicht als eine stetige, unbeschränkt teilbare, sondern als eine diskrete, aus einer ganzen Zahl von endlichen gleichen Teilen zusammengesetzte Größe aufzufassen. Nennen wir einen solchen Teil ein Energieelement  $\varepsilon$ , so ist mithin zu setzen

$$U_N = P\varepsilon, \quad (8)$$

wobei  $P$  eine ganze, im allgemeinen große Zahl bedeutet, während wir den Wert von  $\varepsilon$  noch dahingestellt sein lassen.“

PLANCK berechnet nun die Anzahl von Arten, auf die die Verteilung der  $P$  Energieelemente auf die  $N$  Resonatoren erfolgen kann, die Anzahl der „Komplexionen“, wie er mit einem von BOLTZMANN herrührenden Ausdruck sagt. Aus der Kombinationslehre ergibt sich dafür

$$\mathfrak{N} = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)! P!}$$

oder in einer für den Zweck genügenden Annäherung

$$\mathfrak{N} = \frac{(N + P)^{N + P}}{N^N \cdot P^P}.$$

Der weiteren Rechnung wird sodann folgende Hypothese zugrunde gelegt: „Die Wahrscheinlichkeit  $W$  dafür, daß die  $N$  Resonatoren insgesamt die Schwingungsenergie  $U_N$  besitzen, ist proportional der Anzahl  $\mathfrak{N}$  aller bei der Verteilung der Energie  $U_N$  auf die  $N$  Resonatoren möglichen Komplexionen.“ Also:

$$S_N = k \log \mathfrak{N} \\ = k \{ (N + P) \log (N + P) - N \log N - P \log P \}$$

oder mit Berücksichtigung von (8), wenn man die mittlere Energie eines Resonators  $\frac{U_N}{N}$  mit  $U$  und seine Entropie  $\frac{S_N}{N}$  mit  $S$  bezeichnet,

$$S = k \left\{ \left( 1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) \log \left( 1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) - \frac{U}{\varepsilon} \log \frac{U}{\varepsilon} \right\}. \quad (9)$$

Daraus folgt sofort nach (4) und (1)

$$U = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{S}{k}} - 1} \quad (10)$$

und

$$u = \frac{8\pi\varepsilon}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{\frac{S}{k}} - 1}. \quad (11)$$

Schließlich wird wieder das Verteilungsgesetz herangezogen. Man sieht sofort an (9), daß das Energieelement  $\varepsilon$  der Schwingungszahl  $\nu$  des Resonators proportional sein muß, also

$$\varepsilon = h\nu,$$

wo  $h$  eine zweite universelle Konstante (neben  $k$ ) ist. Die Formel für  $u$  verwandelt sich jetzt in

$$u = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}.$$

Das ist die endgültige Form des PLANCKSchen Gesetzes, von dem man sagen darf, daß seine Ableitung immer eine der schönsten Leistungen der

theoretischen Physik bleiben wird. Um sie richtig zu würdigen, müssen wir nicht aus dem Auge verlieren, daß PLANCK leicht hätte sagen können: Da *selbstverständlich* die Resonatoren Energie in beliebig kleinen Mengen aufnehmen und abgeben können, so wird die Wirklichkeit dem Grenzfall entsprechen, dem wir uns nähern, wenn wir das Energieelement fortwährend abnehmen lassen; damit wäre er auf die Gleichverteilung zurückgekommen<sup>1)</sup>. Statt dessen hatte er den folgenreichen Einfall, die Größen  $\varepsilon$  nicht bloß zunächst für die Zwecke der Rechnung als endlich anzunehmen, *sondern sie auch endlich bleiben zu lassen*. Wir wollen dabei nicht vergessen, daß das Glück, solche Einfälle zu haben, nur denjenigen zuteil wird, die es durch mühsame Arbeit und tiefes Nachdenken verdient haben.

Übrigens ist es jetzt, da wir die Theorie einmal besitzen, leicht einzusehen, daß PLANCKS Hypothese dem Zweck, für den sie dienen sollte, wohl angemessen war. Eine einfache Überlegung lehrt, daß die endliche Größe der Energieelemente wirklich zu einer Abweichung von der Gleichverteilung führen muß, und zwar, falls  $\varepsilon$  mit  $\nu$  wächst, in dem Sinne, daß auf die höheren Frequenzen relativ weniger Energie entfällt als auf die tieferen. Man kann z. B., um zu der Strahlungsformel zu gelangen, in ähnlicher Weise verfahren wie BOLTZMANN in seiner Ableitung des MAXWELLSchen Verteilungsgesetzes für Gasmoleküle. Eine Lotterie, an der sowohl die Moleküle eines Körpers wie auch die in ihm enthaltenen Resonatoren verschiedener Frequenz teilnehmen, soll über die Verteilung einer gegebenen Energiemenge entscheiden; dabei sind die Moleküle bereit, jede beliebig kleine Menge zu akzeptieren, die Resonatoren dagegen verlangen endliche Portionen, und zwar um so größere, je höher ihre Schwingungszahl ist. Man kann es verstehen, daß, bei beschränktem Energievorrat die Teilchen, die am begierigsten sind, am Ende am wenigsten bekommen. So wirkt die endliche, mit der Schwingungszahl wachsende Größe des Energieelementes dahin, die Freiheitsgrade mit höheren Frequenzen relativ weniger wirksam zu machen. Läßt man die Intensität der zu einem Freiheitsgrade gehörenden elastischen oder quasi-elastischen Kräfte immerfort zunehmen, so wird die Energie, welche das System in diesem Freiheitsgrade erhält, stets kleiner. So nähert man sich am Ende dem Grenzfall einer starren, jede Bewegung ausschließenden Verbindung.

An diese Erinnerung an den Ursprung der Quantentheorie möge sich ein flüchtiger Blick auf die reichen Früchte, die sie bereits getragen hat, anschließen. Zahlreiche ältere und jüngere Physiker in allen Ländern haben sich an ihrer Entwicklung beteiligt, und PLANCK selbst hat unablässig, von Jahr zu Jahr, auch unter Umständen, wo ihm die Arbeit schwer fallen mußte, seine Untersuchungen fortgesetzt. *Ihm* war es stets vor allem

<sup>1)</sup> Nähert  $\varepsilon$  sich der Null, so geht (11) in (2) über.



darum zu tun, die Grundlagen der Theorie zu sichern und ihren Sinn klar hervortreten zu lassen.

Daß nun die Lehre der Energieelemente sich zur allgemeinen Quantentheorie hat ausbilden können, das ist ihrem merkwürdigen Anpassungsvermögen zu verdanken, infolgedessen sie sich an wichtige allgemeine Sätze der theoretischen Mechanik anschließen konnte. Solange man es nur mit einfach harmonischen Schwingungen zu tun hatte, reichte der ursprüngliche Begriff der Energieelemente für die Anwendungen aus. Später, als man lernte auch andere, vollkommen oder bedingt periodische Bewegungen, mitunter sogar nicht-periodische Vorgänge zu „quantisieren“, handelte es sich um die Werte von „Phasenintegralen“ oder um die Größe begrenzter Gebiete im „Phasenraum“. Die in solchen Fällen aufgestellten Quantenbedingungen bestehen immer darin, daß für die betreffende Größe nur Werte zugelassen werden, die Vielfache eines gewissen Einheitswertes sind, und in den Einheitswerten selbst steckt immer die Konstante  $h$ . Jetzt sind wir soweit gekommen, daß diese Konstante nicht bloß für die Intensität der Strahlung und für die Wellenlänge, bei der sie ein Maximum ist, sondern auch für die in vielen anderen Fällen bestehenden quantitativen Verhältnisse verantwortlich gemacht wird. In Verbindung mit anderen physikalischen Größen bestimmt sie, um nur einiges zu nennen, die spezifische Wärme fester Körper, die photochemische Wirkung des Lichtes, die Bahnen der Elektronen im Atom, die Wellenlänge der Spektrallinien, die Frequenz der Röntgenstrahlen, die durch den Anprall von Elektronen mit gegebener Geschwindigkeit hervorgerufen werden, die Geschwindigkeit, mit welcher Gasmoleküle rotieren können, und wohl auch die Entfernungen der Teilchen, die sich

zu einem Krystall zusammenfügen. Man übertreibt nicht, wenn man sagt, daß in unserem Weltbilde die Quantenbedingungen es sind, die die Materie zusammenhalten und sie davor beschützen, durch Strahlung ihre Energie völlig zu verlieren. Und daß es sich bei allen diesen Dingen um reelle Zusammenhänge handelt, geht überzeugend aus der Übereinstimmung hervor, die zwischen den aus verschiedenen Erscheinungen abgeleiteten Werten von  $h$  besteht, Werte, die sich übrigens wenig von der Zahl entfernen, die PLANCK vor 25 Jahren aus den ihm zur Verfügung stehenden Versuchsergebnissen berechnen konnte.

Was die Beziehungen zu der älteren Mechanik betrifft, so ist besonders der Umstand erfreulich, daß, wie in der Theorie der adiabatischen Invarianten gezeigt wird, gerade die Größen, die durch Quantenbedingungen festgelegt werden, ihre Werte behalten, wenn die Bedingungen, unter welchen die Bewegungen eines Systems stattfinden, langsam geändert werden. Es war denn auch kein Zufall, daß das mit jener Theorie zusammenhängende Verschiebungsgesetz für die nähere Bestimmung des Energieelementes herangezogen werden konnte.

Freilich ist die Verschmelzung der neuen Ideen mit der klassischen Mechanik und Elektrodynamik noch ein Zukunftstraum und sind wir noch weit entfernt von einer Quantenmechanik, in deren Grundlagen das Diskontinuierliche aufgenommen wäre. Indes sind auch bereits in dieser Richtung vielversprechende Anfänge gemacht worden.

PLANCK hatte das Glück, zur Freude aller, die ihn als Physiker und persönlich verehren und schätzen, in voller Schaffenskraft Zeuge der Wirkung seiner Gedanken zu sein. Möge es ihm vergönnt sein, sich noch lange an den Erfolgen der Quantentheorie zu erfreuen.

## Alfred Merz als meereskundlicher Forscher.

Von V. WALFRID EKMAN, Lund.

Anderthalb Jahre nur sind nach dem Tode W. BRENNECKES vergangen, und wieder hat die ozeanographische Wissenschaft einen schweren Verlust erlitten. Erschütternd kam die Nachricht, daß ALFRED MERZ gestorben, gerade im Anfang der großen Forschungsfahrt, die er mit so freudigem Enthusiasmus und unermüdlicher Arbeit geplant und vorbereitet hatte.

Schon 1922, als ich Professor MERZ zum erstenmal traf, hat er sich über die besondere Bedeutung einer neuen ozeanographischen Untersuchung der Südatlantik geäußert. Das ganze Jahr 1924 — ich stand dann mit ihm in Korrespondenz — ist er mit der Vorbereitung für die nunmehr beschlossene und ihm als wissenschaftlicher Leiter übertragene „Meteor“-Expedition eifrig beschäftigt gewesen. Im Herbst an der Grippe erkrankt, hat er, wie mir erzählt wurde, trotz einer Lungenentzündung und hohem Fieber vom Bett aus fortwährend die Vorbereitung der Expedition geleitet, war aber im Januar vor der Probefahrt nach Teneriffa wieder einigermaßen gesund. Statt sich während dieser

Fahrt eine wünschenswerte Ruhe zu gönnen, beschäftigte er sich, soweit ihm die Sorge für die Expedition Zeit übrigließ, eifrig mit einer schon lange beiseite geschobenen wissenschaftlichen Arbeit. Nach der Rückkehr nach Wilhelmshaven ist er wieder für eine Zeit ans Bett gefesselt. Von dem, was nach der Ausfahrt der Hauptexpedition am 16. April vorgefallen, ist mir folgendes mitgeteilt worden: Ende Mai, gerade vor dem Anfang des ersten Profiles in Buenos-Aires erkrankte MERZ wieder, leitete aber, zuletzt vom Bett aus, die Arbeiten, bis Lungenentzündung hinzutrat und er am 13. Juni in Buenos-Aires wieder ausgeschifft werden mußte. Von seinem langen Leiden — es trat später noch Brustfellentzündung hinzu — wurde er endlich am 16. August erlöst.

Geboren am 24. Januar 1880 in der Nähe von Wien, studierte MERZ an der dortigen Universität unter PENCK, HANN und OBERHUMMER. Für seine Entwicklung von ganz besonderer Bedeutung war aber PENCK. MERZ machte 1907 sein Doktor-examen (Beiträge zur Klimatologie und Hydrogra-



phie Mittelamerikas), wurde 1910 an das Institut und Museum für Meereskunde geknüpft, zuerst als Abteilungsvorsteher der Geographisch-naturwissenschaftlichen Abteilung und 1921 als Direktor. In den Jahren 1912—1918 redigierte er die Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin. 1914 wurde er außerordentlicher und 1921 ordentlicher Professor an der Berliner Universität.

ALFRED MERZ war vor allem Beobachter. Und dabei war er sich immer bestimmter zu erstrebender Ziele, bestimmter zu lösender Probleme bewußt und scheute keine Mühe, um diese Ziele durch geeignete Beobachtungsmethoden zu erreichen.

So hat er schon bei seinen ersten Arbeiten in der Adria 1904—1906 für die wichtigsten Stationen 24stündige Beobachtungen als notwendig erkannt und eingeführt und dadurch bedeutungsvolle Resultate über die tageszeitlichen Temperaturschwankungen erzielt. (Eine umfassende Habilitationsschrift darüber 1910.) Überhaupt ist er für eine Intensivierung der ozeanographischen Beobachtungen, wie sie auch von anderen Seiten, namentlich von NANSEN und HELLAND-HANSEN, gefordert wurde, entschieden eingetreten.

Von anderem Gesichtspunkte aus sind für seine Richtung kennzeichnend die folgenden Worte, die er in einem Vortrage über „Berliner Seenstudien und Meeresforschung“ geäußert hat: „Zwei Forschungsrichtungen, die fast ausnahmslos getrennt betrieben werden, wage ich heute zusammenzufassen . . . Ihrem Wesen nach gehören Seen- und Meereskunde zusammen, die eine ist die wichtigste Hilfswissenschaft der anderen. Denn eine Reihe von Problemen ist beiden hydrographischen Disziplinen gemeinsam, und die Verschiedenheit der äußeren Bedingungen ermöglicht es, bald durch Meeresforschung, bald durch Seenstudien die Lösung zu finden und sie beiden fruchtbar zu machen.“ Dieser prinzipiell richtigen Auffassung ist MERZ treu geblieben. So haben ihm die Ergebnisse der vielstündigen Beobachtungen in der Adria zu ähnlichen Untersuchungen in hochgelegenen Alpenseen geführt. Eine sehr umfassende Untersuchung über die Temperaturunterschiede in den allerobersten Wasserschichten (sogar von Millimeter zu Millimeter) und ihr Zusammenhang mit den Strahlungsvorgängen usw. wurde auch durch Studien in Binnenseen sehr gefördert. Für diesen Zweck — und besonders um die Verdunstung auf dem Meere gesetzmäßig zu verfolgen — hat er ein Spezialthermometer konstruiert. Für seine Schüler — denn MERZ hat auch Schule gebildet — wurde der Sakrower See unweit Berlin als ein Übungs- und Forschungsfeld gewählt.

Der großen Bedeutung direkter Strommessungen ist sich MERZ wohl bewußt gewesen, und er hat gelegentlich in der Südatlantik an Bord des Kabeldampfers Stephan 1911 einen bemerkenswerten und, wie es scheint, erfolgreichen Versuch gemacht, solche Messungen auf hoher See anzustellen. Die Unvollkommenheiten des dabei benutzten (vom Verfasser dieser Zeilen konstruierten) Meßinstru-

mentes haben ihn dann veranlaßt, ein auf denselben Prinzipien ruhendes aber wesentlich verbessertes Instrument — den „EKMAN-MERZ-Strommesser“ herzustellen.

Ganz hervorragend und bewunderungswert sind seine unter Benutzung dieses Instrumentes, mitten im Kriege durchgeführten Untersuchungen über die Strömungsverhältnisse im Bosphorus und in den Dardanellen. Leider sind über diese klassische und sehr wichtige Arbeit bis jetzt nur 2 vorläufige Mitteilungen erschienen (Festband für PENCK 1918, und Verhandl. d. 20. Dtsch. Geogr.-Tages, 1921). Überhaupt muß es bedauert werden, daß unter dem Druck der äußeren Verhältnisse — in dem schweren Nachkriegsjahren hat MERZ der Volkshochschule Groß-Berlin, deren Mitbegründer er war, viel Zeit geopfert, und seine Gesundheit ist in den letzten Jahren nicht stark gewesen — so viele von seinen Arbeiten noch nicht in ausführlicher Form veröffentlicht sind. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn seine Beobachtungen und sein sonstiger Nachlaß bald vollständig herausgegeben werden könnte!

Unter den Arbeiten mehr theoretischer Art sind besonders die von MERZ und WÜST gemeinsam über „Die atlantische Vertikalzirkulation“ 1922—1923 verfaßten Schriften hervorzuheben, die allerdings zu einer lebhaften wissenschaftlichen Debatte Veranlassung gegeben haben. Die Verfasser wollen teils den nach ihrer Meinung den älteren Challenger- und Gazelle-Expeditionen gebührenden Anteil des Verdienstes an unserer heutigen Kenntnis des atlantischen Zirkulationssystems retten, teils wollen sie auch unsere diesbezüglichen Vorstellungen noch weiter revidieren und ergänzen.

Seine letzte große Leistung ist mit dem Entwurfe und der Verwirklichung der „Meteor“-Expedition verknüpft. Es handelt sich hier für die Südatlantik um eine *intensive* physikalische Durchforschung, wie sie niemals einem Weltmeere auch nur annähernd zuteil geworden ist. Auf der Probefahrt, die ich das Glück hatte mitzumachen, hatte ich gute Gelegenheit zu beobachten und zu bewundern, was die Initiativkraft und Umsicht des Leiters und allerdings auch der Beistand und die Opferfreudigkeit seiner Landsleute hier geleistet haben. Dies gilt sowohl von dem Entwurfe und der Abgrenzung des Forschungsprogrammes und der in allen Einzelheiten durchdachten Organisation der Arbeit, wie von dem Anschaffen und der Neukonstruktion von Apparatur und Hilfsmaschinen, und schließlich der Anordnung der sich als sehr nützlich erweisenden Probefahrt selbst.

Über das oben angedeutete Problem der atlantischen Vertikalzirkulation, zu dem W. BRENNECKE und die Deutsche Antarktische Expedition neulich so wertvolle Beiträge geliefert haben, werden hoffentlich die Ergebnisse der „Meteor“-Expedition noch sicherere und vollständigere Aufschlüsse bringen. Diese Ergebnisse zu erleben, wurde MERZ selbst nicht vergönnt. Er hatte für dieselben seine letzten Kräfte geopfert, und sie werden einst im Kreise seiner Fachgenossen sein schönstes Denkmal sein.



## Über die Chemie komplexer Naturstoffe.

Von HANS PRINGSHEIM, Berlin.

Verfolgt man die Entwicklung der organischen Chemie im letzten Dezennium zurück, so zeigt sich, daß der wesentlichste Fortschritt auf diesem Gebiet chemischer Forschung in der wachsenden Erkenntnis des Aufbaues und der Wandlung biologisch wichtiger Naturstoffe zu finden ist. Zuerst waren es die komplexen Polysaccharide, wie Stärke, Glykogen, Inulin, die Hemicellulosen, endlich die Cellulose selbst, welche aus dem Dunkel ihrer Existenz in das hellere Licht der Forschung gerückt wurden; in den letzten Jahren sind ihnen hierin die Eiweißstoffe gefolgt. Der Zweck dieser Abhandlung ist es, die prinzipiellen Phasen dieser Entwicklung hervorzuheben und den heutigen, sicherlich noch heuristischen Stand dieser Forschungen zu charakterisieren.

Das erste prinzipiell neue, auf experimentelle Erfahrungen gestützte Ergebnis der Polysaccharidforschung stammt aus dem Jahre 1913 und beruht in der Auffassung, daß die komplexen Polysaccharide nicht hochmolekular im Sinne einer in lange Ketten ausgezogenen Strukturformel, sondern Polymerisations- oder Assoziationsprodukte relativ niedrigmolekularer, aus wenigen Zuckerresten bestehender Grund- oder Elementarkörper sind<sup>1)</sup>, eine Anschauung, wie sie ähnlich von HARRIES<sup>2)</sup> für die Chemie des Kautschuks als Hypothese geäußert worden ist. Die zweite Errungenschaft aus dem Jahre 1924 gipfelt in der Erkenntnis, daß diese Elementarkörper *labiler* Struktur sind, so daß sie beim Abbau der Polysaccharide, sei es auf rein chemischem oder auf fermentkatalytischem Wege, verschiedenartige Umwandlungen in Produkte erfahren, die nicht mehr die ursprünglichen chemischen Bindungen der Zuckermoleküle in den Polysacchariden enthalten. Es ist infolgedessen in vielen Fällen unmöglich, aus der Natur der Abbauprodukte Schlüsse auf die Konstitution der Ausgangsstoffe zu ziehen. Dies wurde zuerst von HESS<sup>3)</sup> für die Umwandlung der Cellulose in Cellobiose gefordert, aber erst an der Stärke genauer definiert und begründet<sup>4)</sup>. Diese Instabilität der Grundelemente, welche in einer ausgezeichneten Übereinstimmung zu den biologischen Bedürfnissen des Auf- und Abbaues im pflanzlichen und tierischen Körper steht<sup>5)</sup>, erscheint auch auf das innigste mit den Wandlungen verwoben, welche unter dem Einflusse biologischer Katalysatoren vor sich gehen und die gleichzeitig den Übergang aus dem hoch-

assoziierten Zustand der Kolloide in den molekular-dispersen vermitteln; so wird die Chemie der komplexen Polysaccharide gleichzeitig zu einem Gebiet der Kolloidchemie, wodurch wir gezwungen werden, die rein strukturtheoretische Auffassung, welche zu Zeiten EMIL FISCHERS die herrschende war, für diese Naturstoffe aufzugeben: der Gewinn ist ein außerordentlicher, weil er zur Klärung von Fragen dient, die noch vor 10 Jahren unlösbar schienen. Besonders bemerkenswert ist die Schnelligkeit, mit welcher diese Anschauung sowohl in der Polysaccharid- wie in der Eiweißchemie Aufnahme gefunden hat.

### I.

Der erste Anstoß zur neuartigen Formulierung der Polysaccharide stammt aus der Stärkechemie; er wurde aus dem Verhalten der „krystallisierten Dextrine“ abgeleitet, welche durch einen bakteriellen Abbau aus der Stärke erhalten werden können und die wir *Polyamylosen* genannt haben. Es zeigte sich<sup>1)</sup>, daß man es hier im Gegensatz zu den vorher bekannten Dextrinen mit Körpern zu tun hat, die in Wasser echte Lösungen geben und dadurch in zwei Reihen *polymerer* Körper charakterisierbar wurden<sup>6)</sup>. Durch die Eigenschaft, bei der Besetzung der Hydroxyle durch den Acetyl- oder nach neueren Untersuchungen<sup>7)</sup> auch den Nitratrest ohne Ringsprengung, d. h. ohne Bildung reduzierender Zucker, in das denkbar niedrigste ringgeschlossene Glied der Polymerisationsreihe überzugehen, wurde für diese Körperklasse zum ersten Male in der organischen Chemie der Beweis für die Betätigung von Affinitätskräften erbracht, die im Sinne der reinen Strukturchemie nicht definierbar sind, also nicht als Hauptvalenzen im WERNERSchen Sinne bezeichnet werden können, und die deshalb im Anschluß an die bei Komplexsalzen gebrauchte Bezeichnungsweise „Nebenvalenzen“ genannt wurden. Daß diese Affinitätskräfte in den depolymerisierten Polyamylosen noch wirksam sind, geht aus der Eigenschaft der Diamylose hervor, sich beim Anfeuchten mit Wasser ohne sonstige äußere Einwirkung wieder zu der schwer wasserlöslichen Hexaamylose zurückzubilden<sup>8)</sup>, also das Modell eines komplexen Polysaccharides zu liefern.

Die Übertragung dieser Auffassung auf das Molekül der Stärke wird neuerdings durch die Beobachtung PICTETS<sup>9)</sup> erleichtert, der durch verschieden energisches Erhitzen von Stärke in Glycerin zwei polymere Ringzucker, das Trihexosan und das Hexahexosan, gewann, welch

<sup>1)</sup> H. PRINGSHEIM und LANGHANS, B. 45, 2533. 1912; H. PRINGSHEIM und EISSLER, B. 46, 2959. 1913.

<sup>2)</sup> C. HARRIES, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Berlin 1919.

<sup>3)</sup> K. HESS, WELTZIEN und MESSMER, A. 435, 1, und zwar 132/33. 1924.

<sup>4)</sup> H. PRINGSHEIM, B. 57, 1581. 1924.

<sup>5)</sup> H. PRINGSHEIM, Biochem. Zeitschr. 156, 109. 1925.

<sup>6)</sup> H. PRINGSHEIM und EISSLER, B. 47, 2505. 1914.

<sup>7)</sup> J. LEIBOWITZ und SILMANN, B. 58, 1889. 1925.

<sup>8)</sup> KALB, B. 55, 1445. 1922.

<sup>9)</sup> A. PICTET und JAHN, Helvetica chim. acta 5, 640. 1922; A. PICTET und STRICKER, Helvetica chim. acta 7, 932. 1924.



letzteres analog den Polyamylosen bei der Acetylierung in das Trisaccharid umwandelbar ist.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß auch das vor 3 Jahren synthetisch dargestellte Tetraglucosan<sup>10)</sup> kein Kettenmolekül aus 4 C<sub>6</sub>-Resten darstellt, sondern als dimeres Diglucosan aufzufassen ist<sup>11)</sup>. Man sieht also, daß die „Polymerisation durch Nebenvalezen“ keine auf Stärkeabkömmlinge beschränkte Erscheinung in der Polysaccharidchemie darstellt.

Bei dem Versuche, das Molekulargewicht der Polyamylosen in *siedendem* Wasser zu bestimmen, zeigte sich, daß ihnen in diesem Lösungsstand die molekulardisperse Verteilung verloren gegangen ist, daß sie sich bei der hohen Temperatur kolloidal *assoziiert* haben<sup>12)</sup>. Die siedenden Polyamylosenlösungen sind also in einem Zustande, in dem sich viele Naturstoffe in ihren Lösungen unabhängig von der Temperatur befinden, weshalb wir unseren Begriff der *Assoziation polymerer Elementarkörper*, besonders im Hinblick auf die PICTETSchen Versuche, auch auf die Stärke übertragen haben.

Einen weiteren Beweis für diese Auffassung vom Zustande mancher komplexer Polysaccharide sahen wir im Verhalten des Inulins. Das Molekulargewicht des Acetates dieses Polysaccharids ließ sich übereinstimmend in drei verschiedenen Lösungsmitteln auf 9 Fructosereste zurückführen und aus dem Acetat das Inulin regenerieren, welches durch die Röntgenspektroskopie als mit den ursprünglichen identisch gefunden wurde<sup>13)</sup>. Ferner wurde dasselbe desassoziierte neungliedrige Inulin durch den Glycerinabbau gewonnen<sup>14)</sup>. Da nun nach allen Erfahrungen der organischen Chemie an ein Ringsystem aus 9 Fructoseresten schwerlich zu denken ist, wurde die Annahme gemacht, daß auch in diesem Falle ein polymerer Elementarkörper vorhanden sei. Die Auswahl blieb zwischen einem neunfach polymeren Fructosan oder einem dreifach polymeren Trifruktosan; da nun durch Acetolyse des Inulins ein Trisaccharidderivat zu gewinnen war<sup>15)</sup>, gaben wir der letzteren Möglichkeit den Vorzug.

Die überzeugendsten Beweise für unsere Auffassung vom Aufbau der komplexen Polysaccharide lieferten unsere neuesten Versuche<sup>16)</sup> am Lichenin, dem Hauptpolysaccharid des isländischen Moores und zahlreicher anderer Flechten und Gräser<sup>17)</sup>. Der Glycerinabbau dieses Kolloids führte direkt

zu einem Glucoseanhydrid, welches, in Wasser anfänglich echt löslich, nach einigen Tagen die für das Lichenin charakteristische Gelbfärbung zeigte und in diesem reassozierten Zustande röntgenspektroskopisch mit Lichenin identisch ist. Ob wir bei der hohen Temperatur, welche für den Glycerinabbau des Lichenins nötig war, den polymeren Zustand durchschritten haben, steht dahin; eins steht jedenfalls fest, daß es uns in diesem glücklichen Falle gelungen ist, zum *Elementarkörper eines Polysaccharides* zu gelangen; da von uns hier die niedrigst mögliche Abbaustufe erreicht wurde, ist die Abgrenzung nach der Richtung des kleinsten Moleküls einwandfrei gegeben.

Zu diesen einigermaßen klaren Verhältnissen stehen die an der Stärke bzw. ihren beiden Bestandteilen, der Amylose und dem mit dem Glykogen identischen Amylopektin, gesammelten experimentellen Erfahrungen in einem gewissen Gegensatz: die beiden aus den Stärkebestandteilen durch den Glycerinabbau gewinnbaren Ringzucker, das Dihexosan und das Trihexosan<sup>18)</sup>, dürfen nicht als die Elementarkörper der Stärke angesprochen werden. Sie haben nicht die Eigenschaft, sich zur Stärke zu reassoziieren, sie zeigen im Gegensatz zur Stärke und den Polyamylosen nicht die Jodreaktion, und diese Verschiedenheit wird auch durch die Abweichung ihrer spezifischen Drehungen von denen der Stärkebestandteile charakterisiert. Schon aus der Veränderung der optischen Aktivität unter dem Einfluß der Glycerinerhitzung geht hervor, daß an den Molekülen der Stärkebestandteile Hauptvalenzverschiebungen eingetreten sein müssen, während im Gegensatz hierzu das Lichenin und sein Elementarkörper, das Glucoseanhydrid, dem wir den Namen *Lichosan* gegeben haben, in optischer Beziehung übereinstimmen; dasselbe ist beim Inulin<sup>14)</sup> und seinem Desassoziat und analog beim Irisin<sup>19)</sup> der Fall. Wir haben im Vergangenen nicht gesagt, daß wir die Hexosane für die Elementarkörper der Stärkebestandteile halten, und wenn diese Auffassung implizite aus unseren Bemerkungen entnommen wurde, so wollen wir an dieser Schlußfolgerung nicht festhalten. Aber trotzdem kommt den Hexosanen keineswegs die wichtige Rolle in der Stärkechemie zu, welche etwa aus dieser Einschränkung zu folgern wäre: die beiden Hexosane werden nämlich auch bei der Acetylierung der Stärkebestandteile gewonnen<sup>18)</sup>, und, was noch viel wichtiger ist, sie stehen in engster Beziehung zum fermentativen Abbau der Stärke, denn sie bleiben hierbei als Restkörper zurück<sup>20)</sup>; die Voraussetzung hierfür ist die mangelhafte Versorgung der Amylasen mit ihrem Komplement<sup>21)</sup>,

<sup>10)</sup> A. und J. PICTET, *Helvetica chim. acta* 4, 788. 1921; H. PRINGSHEIM und SCHMALZ, *B.* 55, 3001. 1922.

<sup>11)</sup> Nach einer uns soeben zugegangenen Privatmitteilung von Sir JAMES C. IRVINE.

<sup>12)</sup> H. PRINGSHEIM und DERNIKOS, *B.* 55, 1433, u. zwar 1440. 1922.

<sup>13)</sup> H. PRINGSHEIM und ARONOWSKY, *B.* 54, 1281. 1921.

<sup>14)</sup> H. PRINGSHEIM und G. KOHN, *H.* 133, 80. 1924.

<sup>15)</sup> H. PRINGSHEIM und ARONOWSKY, *B.* 55, 1414. 1922.

<sup>16)</sup> H. PRINGSHEIM, KNOLL und KASTEN, *B.* 58, 2135. 1925.

<sup>17)</sup> P. KARRER, M. und J. STAUB, *Helvetica chim. acta* 7, 159. 1924.

<sup>18)</sup> H. PRINGSHEIM und WOLFSOHN, *B.* 57, 887. 1924.

<sup>19)</sup> H. v. EULER und ERDTMAN, *H.* 145, 261. 1925.

<sup>20)</sup> H. PRINGSHEIM und BEISER, *Biochem. Zeitschr.* 148, 336. 1924; K. SJÖBERG, *B.* 57, 1251. 1924.

<sup>21)</sup> H. PRINGSHEIM und FUCHS, *B.* 56, 1762. 1923; H. PRINGSHEIM und SCHMALZ, *Biochem. Zeitschr.* 142, 108. 1923.



welches die Amylyolyse der Hexosane ermöglicht<sup>4)</sup> und eine restlose Umwandlung der Stärke in Maltose herbeiführt<sup>20)</sup>. Das Verständnis für das Verhältnis der Hexosane zur Stärke und ihre Stellung im Schema des diastatischen Abbaues wird uns aus den im Teil II zu entwickelnden Vorstellungen über die Natur der Elementarkörper erwachsen.

## II.

Wie dargelegt, ist es beim Lichenin gelungen, zum strukturchemisch stabilen Grundkörper zu gelangen; es handelt sich hier um einen Fall, bei dem die Acetolyse<sup>22)</sup> und der Hauptweg der fermentativen Einwirkung<sup>23)</sup> zum selben Produkt, dem Disaccharid Cellobiose, führen, zu genau demselben Körper, der auf denselben Wegen aus Cellulose entsteht. Anders liegen, wie wir gesehen haben, die Verhältnisse bei der Stärke und dem Glykogen; hier führt die angezogene chemische Reaktion bei den beiden Stärkebestandteilen zu verschiedenen Körpern: bei der Inhaltssubstanz zu einem Di- und bei der Hüllsubstanz zu einem Trisaccharid, während im Gegensatz dazu der normale diastatische Abbau als Endprodukt ausschließlich Maltose liefert. Da hierbei ein Restkörper in Gestalt des Trihexosans zurückbleibt, der auf zwei anderen Wegen — durch den Glycerinabbau und durch die Acetolyse — aus dem *Gesamtmolekül* des Amylopektins gewonnen werden kann, ist es ersichtlich, daß im Falle der Amylyolyse der Hüllsubstanz intermediär die Trisaccharidstufe durchschritten wird. Die Erklärung für die quantitative Umwandlung des Trihexosans in das Disaccharid Maltose, die — auch unabhängig vom allgemeinen Stärkeabbau — durch Amylase + Komplement durchgeführt werden kann<sup>4)</sup>, war für die früheren strukturchemischen Vorstellungen ein unüberwindliches Hindernis. Wir haben die Erklärung in der Annahme von Stärkeelementarkörpern gefunden, in denen labile Zucker in einer durch die gegenseitige Bindung stabilisierten Weise zusammengehalten werden. Wird das Molekülgefüge durch einen Eingriff chemischer oder fermentativer Natur gelockert, so stürzt es gewissermaßen in sich zusammen, wobei die reaktionsfähigen Bruchstücke ein neues Gebäude aufrichten. Dementsprechend ist es einleuchtend, daß der Aufbau und die möglichen Resynthesen je nach der Art des Eingriffes verschieden verlaufen müssen. Im speziellen wird dieser komplizierte Reaktionsverlauf ermöglicht durch den Aufbau der Stärke aus den Resten einer sog.  $\gamma$ -Glucose, eines Traubenzuckermoleküls mit anormaler Sauerstoffbrücke, die in freiem Zustande nicht beständig ist. Dieser Befund fand seine Bestätigung durch KUHN<sup>24)</sup>, welcher bei der polari-

metrischen Verfolgung der Stärkespaltung zu dem Ergebnis kam, daß es 2 Arten stärkespaltende Fermente, die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Amylasen, gibt, die, trotzdem sie an verschiedenen Teilen des Stärkemoleküls angreifen, doch zu demselben Endprodukt, der Maltose, führen, was nur unter der Annahme sterischer und struktureller Umlagerungen nach erfolgter Spaltung möglich ist: und dies ist wiederum unter der Annahme des Aufbaues der Stärke aus normalen *stabilen* Glucoseresten nicht denkbar.

Für das Inulin ist der Aufbau aus  $\gamma$ -Zuckerresten schon vor 3 Jahren ganz unabhängig von ähnlichen Überlegungen auf Grund des Methylierungsergebnisses erschlossen worden<sup>25)</sup>.

Interessanterweise ergaben nun weitere Untersuchungen, daß die Variationsmöglichkeiten beim diastatischen Abbau der Stärke durch die Unterscheidung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen noch nicht erschöpft sind. Durch die Kombination beider Fermenttypen stellten wir ein künstliches Fermentssystem her, welches die quantitative Ablösung aller glucosidischer Bindungen im Molekül der Stärke ermöglichte und ohne die Mitwirkung eines maltatischen Fermentes, also auch ohne den Umweg über die Maltose, zum völligen Zerfall in Glucosemoleküle führt<sup>26)</sup>.

Vor 2 Jahren haben LING und NANJI<sup>27)</sup> einen neuartigen Stärkeabbau durch mit Alkohol vorbehandelte Malzdiastase beschrieben, der bei hoher Temperatur zu einem *Trisaccharid* und unter 70° daneben noch zu Glucose führte. Eine ähnliche Erscheinung haben wir kürzlich bei der Einwirkung eines „*Biolase*“ genannten stärkespaltenden Fermentes<sup>28)</sup> beobachtet<sup>29)</sup>, welches, obwohl es maltosefrei ist und kein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen darstellt, bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptsache nach Glucose und daneben ein Trisaccharid liefert, welches bei 70° zum einzigen Reaktionsprodukt wird; es scheint nach den bisherigen Untersuchungen mit dem LINGSCHEN Körper übereinzustimmen. Maltose ist unter keinen Bedingungen der Reaktion nachzuweisen. Diese Tatsachen wären vor 1½ Jahren noch völlig unverständlich gewesen, erklärten sich aber jetzt auf Grund der dargelegten neuen Anschauungen, wenn dieselben auch auf die Wirkungsweise der *Amylasen* erweitert werden: Es handelt sich bei diesen Fermenten um Systeme ineinandergreifender katalytischer Wirkungen, zu denen noch die *automatischen* Wandlungen der in Freiheit gesetzten Radikale, bedingt durch ihre  $\gamma$ -Struktur,

<sup>25)</sup> J. C. IRVINE, STEELE and SHANNON, Soc. 121, 1060. 1922.

<sup>26)</sup> H. PRINGSHEIM und LEIBOWITZ, B. 58, 1262. 1925; durch neuere Versuche mit Frau R. PEREWOSKY bestätigt.

<sup>27)</sup> O. R. LING und NANJI, Soc. 123, 2666. 1923.

<sup>28)</sup> H. PRINGSHEIM und LEIBOWITZ, B. 58, 1265. 1925; Über Wirkungsweise und Eigenschaften dieses interessanten Fermentpräparates wird demnächst berichtet werden.

<sup>29)</sup> Nach Versuchen mit Herrn SCHAPIRO.

<sup>22)</sup> P. KARRER und JOOS, Biochem. Zeitschr. 136, 537. 1923.

<sup>23)</sup> H. PRINGSHEIM und LEIBOWITZ, H. 131, 262. 1923; H. PRINGSHEIM und KUSENACK, H. 137, 265. 1924.

<sup>24)</sup> R. KUHN, A. 443, 1. 1925.



treten. Auch LING und NANJI<sup>30)</sup> ziehen jetzt für einen Teil ihres Trisaccharides eine  $\gamma$ -Struktur in Frage. Für ein solches Fermentsystem kann man 2 Wirkungsweisen auf komplexe Naturstoffe in Betracht ziehen: Die ersten sehen wir nach den Vorstellungen OPPENHEIMERS<sup>31)</sup> bei den eiweißspaltenden Fermenten realisiert; hier lösen die echten Proteasen (Pepsinasen und Trypsinas) ausschließlich Assoziationsbindungen der Grundkörper und überlassen letztere dem automatischen Zerfall in Polypeptide, die ihrerseits durch Peptidasen (Erepsin) in ihre elementaren Bausteine, die Aminosäuren, aufgespalten werden. Stellen wir uns in ähnlicher Weise den amylolytischen Abbau dar, so bewirkt ein Teilferment die Desassoziierung zu den labilen Elementarkörpern, die sich selbsttätig in ihre stabile Form, die Hexosane, umlagern, welche nun durch das zweite Teilferment in Maltose gespalten werden; freilich wird dieses letzte Reaktionsstadium durch die notwendige Mitwirkung des Komplements und durch das Addendum kompliziert, welches im Gegensatz zu der rein hydrolytischen Spaltung der Peptide durch die Umlagerungen des  $\gamma$ -Glucoseradikals bedingt ist. Auch ist bei den Proteasen die Trennung der rein desassoziierend wirkenden Fermente von den Hydrolasen durchgeführt worden<sup>32)</sup>, während eine Aufteilung des Amylasekomplexes bisher nicht gelungen ist.

Für die Rolle des Komplements im Schema des Stärkeabbaues hat die neueste Forschung ein interessantes Gegenstück in der Proteinchemie gefunden, und zwar beim Papain<sup>33)</sup>: während das Ferment selbst nur genuine Eiweißstoffe bis zur Peptonstufe abbaut, spaltet es nach der Aktivierung durch die hier spezifisch wirkende Blausäure auch die Depolymerisate zu Aminosäuren.

Die zweite mögliche Vorstellung vom Stärkeabbau ist, daß ein amylolytisches Fermentsystem zuerst an den glucosidischen Bindungen zwischen den einzelnen Glucoseresten angreift, wodurch nach Lösung dieser das gesamte Stärkemolekül infolge der dadurch bedingten Aufhebung der offenbar der  $\gamma$ -Struktur zukommenden Assoziationskräfte<sup>34)</sup> in sich zusammenfällt. Nach diesem Schema scheint der fermentative Abbau des Inulins zu verlaufen, denn unter gleichen Reaktionsbedingungen ist eine Verzögerung in der Spaltung des genuinen Inulins gegenüber der seines Depolymerisates nicht zu beobachten<sup>35)</sup>, was unter der Annahme einer 2phasigen Fermenteinwirkung — zuerst Depolymerisation, dann Spaltung — zu erwarten wäre.

<sup>30)</sup> A. R. LING und NANJI, Soc. 127, 629, u. zwar 630, Anmerkung. 1925.

<sup>31)</sup> C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Leipzig 1925, Bd. II, S. 80 3ff.

<sup>32)</sup> E. WALDSCHMIDT-LEITZ und HARTENECK, H. 147, 286. 1925.

<sup>33)</sup> R. WILLSTAETTER und GRASSMANN, H. 138, 184. 1924.

<sup>34)</sup> BERGMANN und LUDEWIG, A. 436, 173. 1924.

<sup>35)</sup> Nach Versuchen mit Frau R. PEREWOSKY.

Diese Betrachtung, die wir an die Stärke, das Inulin und ihren fermentativen Abbau geknüpft haben, beschränken sich offenbar nicht auf diese Polysaccharide. Selbst beim Lichenin, bei dem die Verhältnisse einfacher liegen, drängen sich ähnliche Gesichtspunkte auf: die Synthese der Cellobiose aus dem Lichosan<sup>16)</sup> kann ihre Erklärung nur in Besonderheiten der Konstitution dieses Glucoseanhydrids finden. Auch hier dürfte die Ursache in der Anwesenheit einer besonderen Sauerstoffbrücke gegeben sein, welche bei ihrer Sprengung das fünfte C-Atom für die Kondensation mit einem zweiten Zuckerrest freigibt. Intermediär muß also auch hier eine Art Radikal entstehen, wie wir es beim Abbau der Stärke angenommen haben. Auch beim Lichenin läßt sich offenbar der fermentative Abbau in andere Wege lenken und zu einem Trisaccharid führen, wenn die Schneckenlichenase durch Adsorption eines Teilfermentes modifiziert wird<sup>36)</sup>. Diese Überlegungen gewinnen eine besondere Bedeutung in Anbetracht der möglicherweise sehr engen Beziehungen des Lichenins zur Cellulose<sup>37)</sup>. Vielleicht ist auf ähnlichem Wege auch die Entstehung einer Mannotriose aus dem Steinussmannan<sup>38)</sup> zu erklären.

So sehen wir, wie die Auffassung der komplexen Polysaccharide als polymerer Anhydrozucker mit niedrigmolekularem, aber labilem Elementarkörper dazu berufen ist, das Verständnis vom Aufbau dieser Stoffe zu vereinfachen und doch klärend auf den Chemismus der Wandlungen zu wirken, die sie im Abbau erleiden können.

### III.

An der Entwicklung unserer Vorstellungen über die komplexe Natur von Polysacchariden hat sich besonders P. KARRER beteiligt, der im Jahre 1920 den Versuch einer vollständigen Stärketheorie unternahm<sup>39)</sup>, den er auch auf das Inulin und die Cellulose übertragen hat. Anknüpfend an den von R. O. HERZOG<sup>40)</sup> gelieferten Befund der mikrokristallinen Struktur der Cellulose und der Stärke vergleicht er diese Krystalloide mit einem seiner Natur nach unlöslichen Körper, etwa einem Schwermetall, in dem die Gitterkräfte zwischen den einzelnen Atomen die Auflösung verhindern. Wie hier durch mechanische Zerstäubung nur eine kolloidale Lösung, z. B. Silbersol, erzwungen werden kann, so läßt sich auch die Stärke in einen kolloidalen Lösungszustand überführen, in dem noch zahlreiche Elementarkörper durch Assoziationskräfte zusammengehalten werden; erst

<sup>36)</sup> P. KARRER und LIER, Helvetica chim. acta 8, 248. 1925.

<sup>37)</sup> P. KARRER, Zeitschr. f. angew. Chem. 37, 1003. 1924; H. PRINGSHEIM, KNOLL und KASTEN, B. 58, 2135. 1925.

<sup>38)</sup> H. PRINGSHEIM, H. 80, 376. 1912.

<sup>39)</sup> P. KARRER, Helvetica chim. acta 3, 620. 1920; P. KARRER und NAEGELI, Helvetica chim. acta 4, 185. 1921.

<sup>40)</sup> R. O. HERZOG und JANCKE, B. 53, 2162. 1920.



durch die Umwandlung in Derivate, beim Silber z. B. in Silbernitrat, bei der Stärke in Ester oder Äther, gelangen wir zu molekulardispers löslichen Stoffen. Solche Anschauungen über den Naturzustand der Polysaccharide wurden auch von K. HESS<sup>41)</sup> entwickelt und besonders für seine Theorie vom Aufbau der Cellulose als einem assoziierten Glucoseanhydrids<sup>42)</sup> vielseitig diskutiert.

Besonders bedeutungsvoll ist ihre Übertragung auf die Eiweißchemie, die in dieser Zeitschrift schon von BERGMANN<sup>43)</sup> eingehend dargelegt wurde. Der erste Anstoß, die alte Polypeptidtheorie aufzugeben, ging von TROENSGAARD<sup>44)</sup> aus, der bei Molekulargewichtsbestimmungen einiger Proteine ein nach den alten Vorstellungen unerklärlich niedriges Molekulargewicht ermittelt. Eine Bestätigung fanden diese Versuche durch HERZOG<sup>45)</sup> am Seidenfibroin, sowohl durch die Molekulargewichtsbestimmung wie auch durch die Röntgenaufnahme. Auf Grund dieser Tatsachen und in Anlehnung an die Ergebnisse der Polysaccharidchemie faßte HERZOG<sup>46)</sup> die Proteine als komplexe Gebilde auf, in denen niedrigmolekulare Grundkörper durch elektrische Kräfte zu kolloiden oder unlöslichen Aggregaten assoziiert werden. Im Gegensatz zu den Polysacchariden kann man sich die Grundelemente der Proteine infolge der Mannigfaltigkeit der in ihnen enthaltenen Aminosäuren nicht als gleichartig vorstellen: man wird vielmehr zu der Annahme gedrängt, daß eine Summe heterogener Anhydroaminosäuren in einem unserer Auffassung von dem Aufbau der Polysaccharide vergleichbaren Polymerisationszustand vorhanden ist; dieser konstante Komplex sendet die von äußeren Bedingungen abhängigen und für den Grad der weiteren Assoziation maßgebenden Kräfte aus.

Was die Natur der Elementaranhydride im Eiweiß angeht, so sind darüber verschiedene Auffassungen geäußert worden. Am wahrscheinlichsten waren bis vor kurzem die von ABDERHALDEN<sup>47)</sup> in einigen Fällen isolierten und von ST. GOLDSCHMIDT<sup>48)</sup> in anderen Fällen nachgewiesenen Diketopiperazine; besonders bemerkenswert ist, daß es neuerdings SHIBATA<sup>49)</sup> gelungen ist, durch

Anwendung des in der Polysaccharidchemie so bewährten Glycerinabbaus eine Anzahl genuiner Proteine in lauter kristallisierte Diketopiperazine aufzulösen. TROENSGAARD<sup>50)</sup> nahm die Anwesenheit von Pyrrolringen im Eiweiß an, während KARRER<sup>51)</sup> und BERGMANN<sup>52)</sup> auf Grund von Versuchen an Aminosäureanhydriden, die als Proteinmodelle angesehen wurden, Pyrazin- bzw. Oxazolinringe in Erwägung gezogen haben. Schon aus der Verschiedenheit dieser Auffassungen und dem Ergebnisse der Isolierungsversuche geht hervor, daß in analoger Weise, wie wir es für die Polysaccharide erläutert haben, auch hier eine besondere Labilität und Variabilität der Elementarkörper angenommen werden muß. Tatsächlich war das ein wesentlicher Punkt bei der schon erwähnten, von OPPENHEIMER<sup>53)</sup> entwickelten Theorie des proteolytischen Abbaues; auf Grund von Versuchen ABDERHALDENS<sup>54)</sup> nahm er an, daß die durch die desaggregierende Wirkung der Proteasen in Freiheit gesetzten Diketopiperazine unter physiologischen Bedingungen eine automatische Aufspaltung in Polypeptide erleiden. Im Gegensatz dazu fand WALDSCHMIDT-LEITZ<sup>55)</sup> bei neuen Versuchen, daß verschiedene Dipeptid-Anhydride sowohl gegen die Acidität des Magens wie auch gegen die Alkalität des Darmsaftes resistent sind. Die hierdurch entstandene Lücke im Schema des proteolytischen Abbaues wird durch die neueste Anschauung BERGMANNS<sup>56)</sup> ausgefüllt, die nach unserer Auffassung eine noch schärfere Parallele zwischen dem Eiweißzerfall und der oben entwickelten Theorie des Stärkeabbaues ergibt: BERGMANN nimmt an, daß nicht Diketopiperazine selbst, sondern isomere instabile Formen derselben die Elementarkörper der Eiweißstoffe sind, die sich bei ihrer Loslösung aus ihrem assoziierten Komplex in die durch Peptidasen spaltbaren Polypeptide umwandeln; die Diketopiperazine dagegen entstehen durch nur Umlagerung dieser eigentlichen Grundkörper, in ähnlicher Weise wie beim Stärkeabbau auf einem Abweg die durch komplementfreie Amylasen unspaltbaren Hexosane entstehen.

Die Grundlage aller dargelegten Anschauungen ist die Annahme kleiner Strukturmodelle in den komplexen Naturstoffen. Für die Eiweißstoffe wird sie besonders deutlich durch den Gegensatz zu den hochmolekularen synthetischen Poly-

41) K. HESS, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 232. 1920.

42) K. HESS, WELTZIEN und MESSMER, A. **435**. I. 1924.

43) M. BERGMANN, Naturwissenschaften **12**, 1155. 1924.

44) N. TROENSGAARD und SCHMIDT, H. **133**, 116. 1924; N. TROENSGAARD, Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 623. 1925.

45) R. O. HERZOG und Mitarbeiter, H. **134**, 296; A. **434**, 204. 1923.

46) R. O. HERZOG, ULLMANN'S Encycl. d. techn. Chem. **4**, 495; Naturwissenschaften **11**, 180. 1923; H. **141**, 158. 1924.

47) E. ABDERHALDEN, H. **139**, 181. 1924; ABDERHALDEN und KOMM, H. **145**, 308. 1925.

48) ST. GOLDSCHMIDT und STEIGERWALD, B. **58**, 1346. 1925.

49) K. SHIBATA, Acta phytoch. **2**, 39. 1925.

50) N. TROENSGAARD, H. **112**, 86; **127**, 137; **130**, 84; **133**, 116. 1923-1924.

51) P. KARRER und Mitarbeiter, Helvetica chim. acta **6**, 1108. 1923; **7**, 763. 1924.

52) M. BERGMANN, Naturwissenschaften **12**, 1155. 1925; BERGMANN und Mitarbeiter, H. **140**, 128. 1924; **146**, 247. 1925.

53) C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen. Bd. II, S. 836. Leipzig 1925.

54) E. ABDERHALDEN, Arch. f. d. ges. Physiol. **201**, 1. 1923; Fermentforschung **7**, 169. 1923.

55) E. WALDSCHMIDT-LEITZ und SCHÄFFNER, B. **58**, 1365. 1925.

56) M. BERGMANN, A. **445**. I. 1925.



peptiden EMIL FISCHERS<sup>57)</sup>, welche bei einer kettenförmigen Aneinanderreihung zahlreicher Aminosäuren zu Stoffen führten, die bezüglich ihres physikalischen Verhaltens eiweißähnliche Eigenschaften zeigen. Früher wurde als Beweis für die Eiweißnatur dieser synthetischen Produkte auch das Verhalten gegenüber „Proteasen“ herangezogen; wir wissen jetzt, daß sie ihre fermentative Spaltbarkeit nur der Peptidasenwirkung verdanken und vom wahren Eiweiß dadurch abrücken, daß sie von den echten Proteasen (z. B. Pepsinasen) nicht angegriffen werden<sup>58)</sup>. Das scheinbar das Gegenteil bezeugende Pankreatrypsin ist durch die neuesten Versuche von WALDSCHMIDT-LEITZ<sup>59)</sup> in ein Gemenge von einer Protease und von Erepsin (Peptidasen) aufgelöst worden.

In der eben erwähnten Arbeit sucht BERGMANN die Theorie der engbegrenzten Elementarkörper der Naturstoffe, in der seine eigenen Ausführungen wurzeln, in eine neue Form zu bringen, um den von ihm schon öfter bekämpften Ausdruck „Nebervalenz“ zu beseitigen. Er legt dem Begriff unter, daß ihm etwas Nebensächliches anhaftet, und daß die kleinen Molekeln in dem hochmolekularen Stoffe durch diese Valenzen zweiter Klasse nur notdürftig zusammengehalten werden. Er formuliert seine Auffassung der komplexen Naturstoffe folgendermaßen<sup>60)</sup>: „Dreidimensionale Aneinanderreihung einfacher Elementarkörper, die, für sich allein oder in geringer Zahl vereinigt, als selbständige Moleküle nicht beständig sind und eine Existenzmöglichkeit nur durch übermolekularen Affinitätsausgleich einer sehr großen oder unendlich großen Zahl solcher Elementarkörper finden, der größer ist als die spaltende Wirkung der gewöhnlichen Lösungsmittel.“ Demgegenüber wäre einzuwenden: erstens, daß man in der dreidimensionalen Aneinanderreihung keinen Gegensatz zwischen dem hochmolekularen Stoff und den Molekülen konstruieren kann, da man sich auch diese nicht als Flächen vorzustellen hat; daß zweitens die Nichtbeständigkeit oder überhaupt mangelnde Existenzmöglichkeit der Elementarkörper als selbständige Moleküle gegenüber unserer Isolierung des Lichosans nicht aufrecht zu erhalten ist, und daß schließlich der „übermolekulare Affinitätsausgleich“ nur eine Umgehung eines Ausdrucks für die Kräfte ist, welche ja diesen Ausgleich in irgendeiner Weise bewirken müssen. Wenn hierbei die Worte Nebervalenzen oder Restaffinitäten verwandt wurden, so handelt es sich dabei um eine Begriffsbildung, über die zu streiten mehr Gegenstand einer philosophischen Auseinandersetzung als die Aufgabe einer Naturwissen-

schaft, wie der Chemie, ist. Wir selbst haben die unzulängliche Vorstellung hervorgehoben, welche man über das Wesen dieser Kräfte bisher hat<sup>61)</sup>, und auch OPPENHEIMER betont diesen Mangel. Wir dürfen hierzu aber hervorheben, daß eine physikalisch einwandfreie Erklärung für die Kräfte, die wir als Hauptvalenzen bezeichnen, ebensowenig vorhanden ist, und daß die Anerkennung dieser eine reine Erfahrungstatsache, gestützt auf die Chemie der Vergangenheit, ist; wir sehen voraus, daß man in Zukunft mit wachsender Erfahrung auch den Nebervalenzkräften die Anerkennung nicht wird versagen können.

BERGMANN wird die von ihm gewählte Definition unter einem gewissen Zwange aufgedrängt, nämlich unter dem Zwange, welcher in dem Satze gipfelt<sup>62)</sup>: „Feste Stoffe enthalten keine Moleküle.“ Von dieser Vorstellung ausgehend, muß er das Fortbestehen eines durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Gefüges, welches wir als Strukturmolekel bezeichnen, im festen Zustand ableugnen. Nach dieser Anschauung gäbe es Moleküle überhaupt nur im Lösungs- oder Gaszustand. Wenn wir dementsprechend den Rohrzucker in Beziehung zu einem Lösungsmittel wie Alkohol, Äther oder dergleichen betrachten, in dem dieser Stoff unlöslich ist, so werden wir dazu gedrängt, auch eine solche organische Verbindung nicht mehr als Molekül zu bezeichnen und nicht mehr von einem Rohrzuckermolekül zu sprechen, sondern nur von einem molekulardispersen Lösungszustand des Rohrzuckers in Wasser.

Nach dem heutigen Stand der Forschung ist die apodiktische Feststellung, daß feste Stoffe keine Moleküle enthalten, wenn sie auch für manche anorganische Krystalle sinngemäß ist, für organische Verbindungen nicht in dieser allgemeinen Form aufrechtzuerhalten. In einer neuesten Zusammenfassung über „das Molekül im Krystall“ nehmen R. O. HERZOG und K. WEISSENBERG<sup>63)</sup> zu dieser Frage Stellung, und sie kommen zu dem Beschluß, daß das Molekül seine Bedeutung als Einheit in organischen Verbindungen beibehält und daß der Konstitutionschemiker auf das Molekulargewicht als Naturkonstante auch in solchen Stoffen wie Polysacchariden, Proteinen, Kautschuk usw. nicht verzichten kann.

Aus diesen Gründen halten wir unseren Anspruch, daß wir am Inulin die erste vollgültige und definitive Molekulargewichtsbestimmung eines Polysaccharids ausgeführt haben, aufrecht. Daß das Inulinmolekül aus 9 Fructoseresten besteht, leiten wir aus der Übereinstimmung der Größe seines Moleküls im Acetat und im Glycerindepolymerisat ab.

Als experimentellen Beweis für die Ablehnung des Fortbestandes der Elementarkörper im hoch-

<sup>57)</sup> EMIL FISCHER, Untersuchungen über Aminosäuren und Polypeptide, II. Braunschweig 1907–1919.

<sup>58)</sup> C. OPPENHEIMER, a. a. O., S. 811, 840; ABDERHALDEN, Abbau der Proteine, Handb. d. Biochem. Bd. II, Jena 1923.

<sup>59)</sup> WALDSCHMIDT-LEITZ und HARTENECK, H. 147, 286. 1925.

<sup>60)</sup> a. a. O., S. 6.

<sup>61)</sup> H. PRINGSHEIM, Naturwissenschaften 12, 360. 1924.

<sup>62)</sup> a. a. O., S. 7.

<sup>63)</sup> Kolloid-Zeitschr. 37, 23. 1925; B. 58, 2228, Anm. 2230. 1925.



molekularen Zustände führt BERGMANN an, daß durch Salzsäurehydrolyse aus seinen synthetischen proteinähnlichen Produkten, welche er ausgehend von Dipeptidanhidriden darstellt, Tetrapeptide herausgeschlagen werden. Nun haben wir etwas Ähnliches bei dem *monomolekularen* Lichosan festgestellt: es geht bei der Acetolyse teilweise in ein Disaccharidderivat, die Oktacetyl-Cellobiose, über, also durch einen synthetischen Vorgang, bedingt durch die Konstitution des Elementarkörpers und nicht durch den übermolekularen Zustand seines Assoziates.

Begründung für seine Anschauung sucht BERGMANN auch in der Polysaccharidchemie. Er schlägt aus der Cellulose durch Acetolyse ein Bruchstück heraus, welches er seinen synthetischen Produkten anreihet und das er in Gestalt von Acetaten krystallinisch gewonnen hat. Aus dem Molekulargewicht dieser schlußfolgert er auf Derivate eines Disaccharids. Wir halten diese Feststellung für nicht ganz gesichert, da Molekulargewichtsbestimmungen an Körpern, die zur Assoziation neigen, nur Maximalwerte liefern; in dieser Beziehung ist der Befund nicht besser fundiert als unsere Ergebnisse am Inulinacetat, die BERGMANN anzweifelt, zumal wir ja gezeigt haben, daß auch ein Glucoseanhydrid in Cellobiose übergehen kann, welche Reaktion BERGMANN veran-

laßt, seinen Körper, wenn auch unter Vorbehalt, als Cellobioseanhydridacetat anzusprechen. Im Hinblick auf die Tatsache, daß in neuerer Zeit echte Celluloseacetate in krystallisierter Form gewonnen worden sind<sup>64</sup>), können wir dem BERGMANNschen Befund nicht diejenige Originalität zusprechen, welche besondere theoretische Schlüsse als berechtigt erscheinen läßt.

BERGMANN schreibt, daß „die chemische Aufspaltung kein geeignetes Mittel ist, um aus der Zahl der Bausteine, die in den Spaltkörpern verbunden sind, Rückschlüsse zu ziehen auf die Art der Vereinigung der Bausteine in festen „hochmolekularen“ Stoffen<sup>65</sup>). Da er einerseits sein unlösliches Cellulosederivat als echtes „hochmolekulares“ Polysaccharid anspricht, andererseits seine Strukturermittlung in Aussicht stellt<sup>66</sup>), wäre es interessant zu erfahren, wie dieser Widerspruch experimentell überwunden werden soll. Denn bei konsequenter Weiterverfolgung der BERGMANNschen Einwände ist der Polysaccharidforschung die Möglichkeit zur Weiterentwicklung durch das Experiment genommen.

14. Oktober 1925.

<sup>64</sup>) K. HESS, SCHULTZE und MESSMER, A. 444, 266. 1925.

<sup>65</sup>) a. a. O., S. 24.

<sup>66</sup>) a. a. O., S. 9.

## Zuschriften und vorläufige Mitteilungen.

### Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Reizwirkung.

In einer früheren Mitteilung (Haberlandts Beitr. z. allg. Bot. 1921) hat der eine von uns gezeigt, daß *Polytoma uvella*, ein farbloser, zu den Volvocineen gehöriger Flagellat, der in faulenden Eiweißlösungen vorkommt, in seiner Ernährung auf Fettsäuren angewiesen ist, die die Bakterien aus Aminosäuren durch Desamidierung frei machen. Es wurden auch Versuche über chemotaktische Reizwirkung gemacht, wobei sich zeigte, daß die aliphatischen Säuren sehr stark anlocken. Besonders wirksam erwies sich die Buttersäure, was in der niedrigen Schwelle zum Ausdruck kommt.

Diese Versuche wurden nun weiter ausgebaut, wobei auf Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Reizwirkung geachtet wurde. Dabei ergaben sich einige bemerkenswerte Regeln:

1. *Polytoma* wird durch viele aromatische und aliphatische Verbindungen angelockt, auch solche, die zur Ernährung ungeeignet sind.
2. Innerhalb der homologen Reihen läßt sich eine Gesetzmäßigkeit feststellen: Maximum der chemotaktischen Reizwirkung bei 4 C-Atomen, so bei Fettsäuren, Alkoholen, Oxyssäuren, Aldehyden und Ketonen.
3. Verzweigung der C-Kette hat keinen Einfluß auf die Wirksamkeit: Buttersäuren, Oxybuttersäuren, Butylalkohole.
4. Substitution von H-Atomen durch Halogen hat keinen oder einen geringen Einfluß auf die Schwelle (Chloressigsäuren, Chormilchsäuren), solche durch Hydroxygruppen setzt die Wirksamkeit stärker herab (Oxysäuren).
5. Mehrbasische Säuren und mehrwertige Alkohole sind unwirksam, so die mehrbasischen aliphatischen Säuren, die mehrwertigen aliphatischen Alkohole, die Phthalsäure, die mehrwertigen Aminosäuren. Ebenso

sind die Zucker unwirksam, die auch für die Ernährung unbrauchbar sind, offenbar als Aldehyde mehrwertiger Alkohole.

6. Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemotaktischer Reizwirkung konnten nicht aufgefunden werden. Die Salze haben dieselbe Schwelle wie die Säuren. Die Stoffe brauchen nicht dissoziiert zu sein (Ester). Die Stärke der Säuren ist nicht von Belang (Chloressigsäuren). Die Löslichkeit in Wasser hat auch keine Beziehung zur Schwelle (Fettsäuren).

Prag, den 30. Oktober 1925.

E. G. PRINGSHEIM, F. MAINX.

### Über die *g*-Werte der Terme in Spektren höherer Stufe.

Nach einer Arbeit von PAULI<sup>1</sup>) und einigen daran anschließenden Arbeiten<sup>2</sup>) trägt jedes Elektron in einem Atom die Quantenvektoren  $R$  und  $K$ . Im allgemeinen stellen sich für ein ganzes Atom die Vektoren  $R$  der Elektronen zu den Resultanten  $\bar{R}$  und die  $K$  zu  $\bar{K}$  zusammen. Die Vektoren  $\bar{R}$  und  $\bar{K}$  bilden dann wieder die Resultanten  $\bar{J}$ .

In einem schwachen äußeren Magnetfeld sind die Einstellungsmöglichkeiten des Atoms durch die Projektionen  $m$  von  $\bar{J}$  auf die Feldrichtung bestimmt. In einem starken Magnetfeld aber verliert  $\bar{J}$  seine Bedeutung, weil  $\bar{R}$  und  $\bar{K}$  sich unabhängig voneinander in das Feld einstellen, jedes mit seinem eigenen Larmorprezession (PASCHEN-BACK-Effekt).

<sup>1</sup>) W. PAULI jr., Zeitschr. f. Phys. 31, 765. 1925.

<sup>2</sup>) S. GOUDSMIT, Zeitschr. f. Phys. 32, 794. 1925. W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. 32, 841. 1925; F. HUND, Zeitschr. f. Phys. 33, 345. 1925. G. E. UHLENBECK und S. GOUDSMIT, Naturwissenschaften November 1925.



Diese Unabhängigkeit von  $\bar{R}$  und  $\bar{K}$  hat man meistens auch wenn bei einem Ion ein neues äußeres Elektron hinzugefügt wird, man sieht nämlich aus den oben genannten Arbeiten, daß die  $\bar{R}$ -Werte des Ions zusammengesetzt mit dem  $R$  des Elektrons, die  $\bar{R}$ -Werte für das ganze Atom bilden, und daß unabhängig hiervon die  $\bar{K}$ -Werte des Ions sich mit dem  $K$  des Elektrons zu den Resultanten  $\bar{K}$  des Atoms zusammenstellen. Man hat dann den Fall, welchen in der HEISENBERG'schen Arbeit bezeichnet wird mit: Wechselwirkung groß gegen Relativität. Die LANDÉ'schen Aufspaltungsfaktoren  $g$  für schwaches äußeres Magnetfeld lassen sich dann einfach mit der LANDÉ'schen Formel berechnen (Normale Multiplets höherer Stufe).

Man kann aber auch den Fall haben, daß die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron nicht genügt und die Kopplung von  $\bar{R}$  und  $\bar{K}$  des Ions zu durchbrechen. In diesem Falle wird man erwarten, daß die  $J$ -Werte der beiden Teile sich zu den Resultanten  $\bar{J}$  des ganzen Atoms zusammensetzen werden, wobei die  $J$ -Werte beschränkt sind durch die Formel<sup>1)</sup>:

$$|\bar{J}_1 - \bar{J}_2| + \frac{1}{2} \leq \bar{J} \leq \bar{J}_1 + \bar{J}_2 - \frac{1}{2}.$$

(1 für das Ion; 2 für das Elektron.)

Die Frage ist nun, welche  $g$ -Werte für schwache Felder man in diesem extremen Falle bekommen wird. Die Berechnung geht genau so wie bei der LANDÉ'schen Formel<sup>2)</sup>, nur muß man bedenken, daß jetzt  $\bar{J}$  nicht zusammengesetzt ist aus einem  $\bar{R}$  mit  $g = 2$  und einem  $\bar{K}$  mit  $g = 1$ , sondern aus den Vektoren  $\bar{J}_1$  und  $\bar{J}_2$  mit den bekannten  $g$ -Werten  $g_1$  und  $g_2$ . Die Rechnung ergibt für den  $g$ -Wert eines solchen Termes höherer Stufe:

$$g = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{J}_1^2 - \bar{J}_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g_1 + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{J}_2^2 - \bar{J}_1^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g_2.$$

Es sind nun noch andere Fälle möglich. Zum Beispiel kann das äußere Magnetfeld für beide Teile des Atoms stark sein, die Wechselwirkung ist dann gleichgültig und man bekommt die magnetischen Aufspaltungen, welche schon in früheren Arbeiten von LANDÉ<sup>3)</sup> und PAULI<sup>4)</sup> berechnet worden sind.

Ferner kann man noch den Fall betrachten, daß die Wechselwirkung klein ist, und das äußere Feld schwach für den inneren Teil aber stark für das Leuchtelektron ist. Für diesen Fall hat PAULI<sup>5)</sup> die Berechnungsweise der  $g$ -Werte angegeben.

Ausführlicher hierüber und über die Anwendung auf das Neonspektrum wird an anderer Stelle publiziert werden.

*Anmerkung bei der Korrektur.* Eine genauere Betrachtung hat gezeigt, daß auch noch andere Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom wichtige Ergebnisse liefern. Es gelang z. B., mit der hier beschriebenen Methode die  $g$ -Formeln abzuleiten, welche von LANDÉ und HUND speziell für Neon auf ganz anderer Weise gefunden wurden. Auch ergab sich eine einfache Interpretation für das Verzweigungsprinzip. Hierüber wird in einer Publikation in der Zeitschr. f. Phys. zusammen mit G. E. UHLENBECK berichtet werden.

Leiden, den 31. Oktober 1925.

Instituut voor theoretische Natuurkunde.

S. GOUDSMIT.

- 1) Man vergleiche die oben zitierten Arbeiten.
- 2) A. LANDÉ, Zeitschr. f. Phys. 15, 189. 1923.
- 3) W. PAULI jr., Zeitschr. f. Phys. 16, 155. 1923.
- 4) A. LANDÉ, Ann. d. Phys. 76, 273. 1925.
- 5) Veröffentlicht in einer Arbeit von F. HUND, Zeitschr. f. Phys. 34, 296. 1925.

## Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien.

Bei unendlich kleiner Schichtdicke eines leuchtenden oder absorbierenden Gases ist die Breite der Spektrallinien infolge des Dopplereffektes der Temperaturbewegung der Atome wesentlich größer als die natürliche Breite und die durch Druckverbreiterung bei kleinen Drucken erzeugte Breite. Trotzdem ist es möglich, quantitative Messungen der natürlichen Breite und der Druckverbreiterung bei kleinen Drucken an Absorptionslinien durchzuführen, wenn man annimmt, daß der Verlauf der Absorption in der Umgebung einer Spektrallinie durch die klassische Dispersionstheorie beschrieben werden kann. Der Dopplereffekt bedingt nämlich einen exponentiellen Abfall des Absorptionskoeffizienten mit wachsender Frequenzdifferenz von der Linienmitte nach außen, während infolge der Strahlungsdämpfung und der LORENTZ'schen Stoßdämpfung ein reziprok-quadratischer Abfall stattfindet. Infolgedessen hängt der Absorptionskoeffizient in hinreichendem Abstand von der Linienmitte nicht mehr merklich von der Größe des Dopplereffektes ab. Bei gleichzeitiger Wirksamkeit des Dopplereffektes und einer Dämpfung ist, wie VOIGT<sup>1)</sup> gezeigt hat, der Absorptionskoeffizient

$$n\kappa = \frac{\pi e^2 N \cdot f}{2 m \omega_0 n \beta'} \arctg \frac{2 \alpha \beta'}{(\omega - \omega_0)^2 + \alpha^2 - \beta'^2},$$

dabei bedeutet  $N$  die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter,  $f$  die Stärke der klassischen Ersatzoszillatoren,  $\omega_0$  Frequenz der Linienmitte,  $\omega$  laufende Frequenz,  $n$  Brechungsindex für die Frequenz  $\omega$ ,  $2\alpha =$  Dämpfungskonstante = Halbweite bei reiner Strahlungs- und Stoßdämpfung in unendlich dünner Schicht,

$\beta' = \omega_0 \frac{\bar{v}}{c} =$  halbe Halbweite des Dopplereffektes in unendlich dünner Schicht,  $\bar{v}$  Mittelwert der thermischen Geschwindigkeit der Atome. In genügend großem Abstand von der Linienmitte wird näherungsweise

$$n\kappa = \frac{\pi e^2 N f \alpha}{m \omega_0 (\omega - \omega_0)^2},$$

also unabhängig von der Größe des Dopplereffektes, auch wenn dieser groß ist gegen Strahlungs- und Stoßdämpfung. Dies gilt auch, wenn mit der MAXWELL'schen Geschwindigkeitsverteilung statt mit einer mittleren Geschwindigkeit gerechnet wird. Es ist also möglich, aus Messungen der Absorption in einem genügend großen Abstand (ca. 1 Å) von der Linienmitte z. B. die natürliche Breite zu bestimmen. Wegen des kleinen Wertes, den  $n\kappa$  hier annimmt, ist es lediglich notwendig, große Schichtdicken zu benutzen, um meßbare Absorption zu erhalten. Der Wert von  $Nf$ , der zur Berechnung von  $\alpha$  erforderlich ist, läßt sich durch Messung der magnetischen Drehung der Polarisations-ebene bestimmen.

Messungen wurden zunächst an den D-Linien in gesättigtem Natriumdampf ausgeführt. Der Dampf befindet sich in einem Absorptionsrohr von ca. 1 m Länge mit aufgeschmolzenen Planplatten, das elektrisch geheizt wird. Das Magnetfeld zur Messung der Drehung wird mit Hilfe einer großen Spule erzeugt. Als Lichtquelle dient eine glühende Wolframspirale. Zur spektralen Zerlegung wird ein Konkavgitter von 6,5 m Radius in der zweiten Ordnung benutzt. Die photometrische Auswertung der Aufnahmen erfolgt mit dem KOCH-GOOSSEN'schen Registriermikrophotometer. Die Versuche ergeben bei Natriumdrucken unterhalb etwa  $10^{-2}$  mm Werte des Absorptionskoeffizienten, die sich

1) W. VOIGT, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., München, Mathem.-physikal. Kl., S. 603. 1912.



der theoretischen Formel mit einem vom Druck unabhängigen Wert der Halbwerte für unendlich dünne Schicht anpassen. Aus den bisherigen Messungen folgt für die natürliche Halbwerte bei beiden  $D$ -Linien der gleiche Wert von  $1,17 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit überein mit dem Wert  $1,23 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ , der sich für einen klassischen Oszillator aus der Strahlungsdämpfung ergibt. Nun ist klassisch für einen Oszillator die halbe Halbwerte gleich der reziproken Abklingungszeit, also quantenmäßig für eine Resonanzlinie gleich der Übergangswahrscheinlichkeit aus dem angeregten Zustand ( $k$ ) in den Normalzustand ( $i$ )<sup>1)</sup>. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist aber<sup>2)</sup>

$$a_{ki} = f \cdot \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{3}{\tau}$$

wobei  $g_i$  bzw.  $g_k$  die statistischen Gewichte der Zustände  $i$  bzw.  $k$  und  $\tau = \frac{3 m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{ik}}$  die Abklingungszeit

eines klassischen Oszillators der Schwingungszahl  $\nu_{ik}$  bedeutet. Nun ergibt sich aus der Magnetorotation bei den vorliegenden Messungen in Übereinstimmung mit früheren<sup>3)</sup>  $f = \frac{1}{3}$  bzw.  $\frac{2}{3}$  für  $D_1$  bzw.  $D_2$ , während aus dem Zeemaneffekt  $g_i = 1$  und  $g_k = 1$  bzw.  $2$  für  $D_1$  bzw.  $D_2$  folgt. Es wird also für beide  $D$ -Linien  $a_{ki} = \frac{1}{\tau}$ , in Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen. Nicht in Einklang mit dem Ergebnis der Messungen stehen Überlegungen von J. C. SLATER<sup>4)</sup>, nach denen die halbe Halbwerte gleich der doppelten Übergangswahrscheinlichkeit ist.

Bei höheren Drucken als  $10^{-2} \text{ mm}$  wird eine Druckverbreiterung bemerkbar. Der Absorptionskoeffizient hat dann nicht mehr die aus der klassischen Dispersionstheorie folgende Frequenzabhängigkeit, er nimmt vielmehr langsamer nach außen ab als  $\frac{1}{(\omega - \omega_0)^2}$ . Die Größenordnung dieses Druckeffektes, nicht aber die Frequenzabhängigkeit von  $n\kappa$ , stimmt überein mit der, die L. MENSING<sup>5)</sup> für die Wirkung der gegenseitigen Beeinflussung gleichartiger Atome theoretisch abgeleitet hat. Ob der beobachtete Druckeffekt wirklich auf eine besonders starke gegenseitige Beeinflussung gleichartiger Atome zurückzuführen ist, kann erst entschieden werden durch Vergleich mit der Verbreiterung durch fremde Gase bei kleinen Drucken; solche Versuche sind im Gange.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, den 10. November 1925.

R. MINKOWSKI.

### Bemerkungen zu meinem Aufsatz: Subjektive und objektive Sternfarben.

Naturwissenschaften 13, 882.

Durch Herrn SCHRÖDINGER wurde ich auf einen Irrtum aufmerksam gemacht, der hier berichtigt werden soll. Die Grundempfindungskurven (Fig. 1, S. 883) sind für Sonnenlicht geeicht und für diese Lichtquelle flächengleich gesetzt. Sonnenlicht ist demnach per definitionem Weiß. Um die Grundempfindlichkeitskurven zu erhalten, muß man obige Kurven auf ein

1) O. STERN und M. VOLMER, Phys. Zeitschr. 20, 183. 1919.

2) R. LADENBURG, Zeitschr. f. Phys. 4, 451. 1921.

3) R. LADENBURG u. R. MINKOWSKI, Zeitschr. f. Phys. 6, 153. 1922.

4) J. C. SLATER, Phys. Review 25, 395. 1925.

5) L. MENSING, Zeitschr. f. Phys. 34, 602. 1925.

Spektrum konstanter Energie umrechnen. Dadurch wird vor allem die Blaukurve einen etwas größeren Maßstab erhalten. Mit den auf  $E\lambda = \text{const.}$  umgerechneten Grundempfindungen habe ich dann sämtliche Punkte im Farbendreieck neu berechnet. Überall ist besonders der Blaugehalt etwas vermehrt worden. Außerdem habe ich noch nach Angaben von C. DORNO<sup>1)</sup> den Farbenwert des blauen Himmels berechnet, der ebenfalls in die Temperaturreihe fällt und nahe beim unendlich heißen Strahler liegt. Die Tabellen für die Grunderrregungen und für die Koordinaten im Farbendreieck sind in folgendem gegeben:

Temperatur	Blau	Grün	Rot
2 000° mit Extinktion	0,045	0,411	0,544
2 890° mit Extinktion	0,165	0,386	0,449
6 000° mit Extinktion	0,398	0,294	0,308
10 000° mit Extinktion	0,495	0,251	0,254
20 000° mit Extinktion	0,565	0,211	0,224
∞ ohne Extinktion	0,600	0,192	0,208
Blauer Himmel . . . . .	0,580	0,207	0,213

Temperatur	X	Y	Temperatur	X	Y
2000°	0,251	0,356	20 000°	0,670	0,183
2890°	0,358	0,334	∞	0,696	0,166
6000°	0,545	0,255	Blauer Himmel	0,683	0,179
10 000°	0,621	0,277			

Gegen vorher hat sich nur wenig geändert, besonders wenn man in Betracht zieht, wie ungenau die Grunderrregungskurven, vor allem die Blaukurve, bestimmt sind. Man sieht aber, wie gewaltig die Farbenunterschiede zwischen den verschiedenen Sternen sind, und es mag überraschen, daß diese Unterschiede vom satten Gelb bis zum tiefen Himmelblau nicht viel mehr auffallen. Nun aber ist unser Sehorgan für die Farben punktförmiger Objekte sehr wenig empfindlich und die Sättigung einer bestimmten Farbe nimmt mit der scheinbaren Objektgröße zu<sup>2)</sup>. Sehr leicht kann man diese Erscheinung feststellen, wenn man ein Rohr vor das Auge hält, das bis auf eine kleine Öffnung vorne geschlossen ist. Wenn man das Rohr auf eine helle Fläche richtet, sieht man ein Objekt von sternartiger Helligkeit. Man kann so in der Tat nur ganz schwache Farbunterschiede erkennen. Gegen den blauen Himmel gerichtet sieht dieser künstliche Stern weißlich aus. Am deutlichsten sind noch rötliche Töne erkennbar. Die Änderung des Farbtones, wie sie im ersten Aufsatz begründet wurde, wird hierdurch nicht berührt.

Erwähnt sei noch, daß von EXNER und von KOHLRAUSCH versucht wurde, die allgemeine spektrale Helligkeitskurve (S. 883, Fig. 1, Kurve Z) aus den 3 Grundempfindungen durch Multiplikation mit bestimmten Faktoren und Addition zusammensetzen. Es gelang verhältnismäßig gut, die allgemeine Helligkeitskurve darzustellen, wenn man für Rot, Grün, Blau folgende Faktoren anwandte: 1,000, 0,756, 0,024<sup>3)</sup>. Einigermaßen unbefriedigend war die Übereinstimmung bei den kurzen Wellenlängen, wo die sekundäre Erhebung der Rotkurve in der allgemeinen Helligkeitskurve nicht beobachtet wurde.

BOTTLINGER.

1) Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung. Die Wissenschaft 63, 44.

2) Bei großer Bildausdehnung über die Fovea hinaus trifft dies nicht mehr zu, da die Netzhautperipherie mit zunehmendem Abstand vom Zentrum immer mehr farbenblind wird.

3) F. EXNER, Wien. Ber. 2 a 127, 1829. 1918; und 129, 27. 1920; KOHLRAUSCH, Phys. Zeitschr. 21, 423. 1920 findet 1,000, 0,618, 0,047, doch sind EXNERS Werte auch von IVES bestätigt worden, der 1,000, 0,750, 0,011 fand (Journ. Franklin Inst. 195, 23. 1923).





### RÖNTGENAUFNAHME EINER FLEDERMAUS

(in natürlicher Größe) mit weicher Röntgenstrahlung auf doppelseitig begossenem

## „Agfa“-Röntgenfilm

Hervorragende Deckkraft und gute Kontraste, klares Absetzen der Bildeinheiten in den Halbtönen  
Verlangen Sie **gratis** „Einführung in die Röntgen-Photographie“ von Prof. Dr. Eggert

BERLIN



S O 36

# Leitz

monokulare und binokulare

## Mikroskope

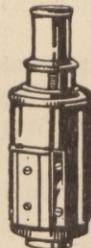
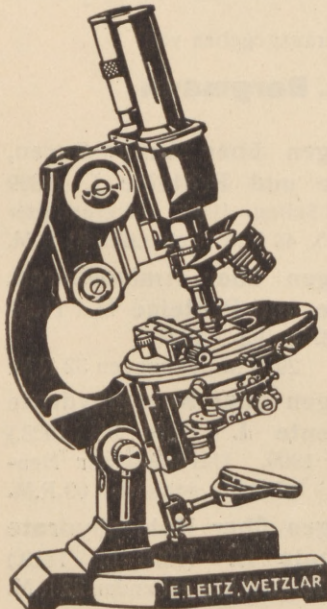
mit Leitz-Optik

Nebenapparate für alle Untersuchungen  
Dunkelfeldkondensoren höchster Apertur

## Mikrotome

Taschenlupen, binokulare Präparierlupen

Liste: MIKRO 452 kostenfrei

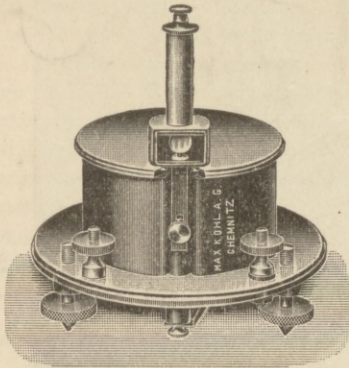


**Ernst Leitz / Optische Werke / Wetzlar**



# Max Kohla.G. Chemnitz

Seit 1876 bestehend



Drehspul-Spiegelgalvanometer

Physikalische Apparate  
Einrichtung von Hörsälen  
Experimentier-Schalttafeln  
Luftpumpen für Laboratorien  
Funkeninduktoren

Listen, Kostenanschläge, Beschreibungen usw. auf Wunsch

(396)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

## Struktur der Materie in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von M. Born, Göttingen, und J. Franck, Göttingen

Band I:

**Zeemaneffekt**  
und Multipliettstruktur der Spektrallinien

Von

Dr. E. Back

Privatdozent für Experimental-  
physik in Tübingen

und

Dr. A. Landé

a. o. Professor für theoretische  
Physik in Tübingen

225 Seiten mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. 1925

14.40 R.M.; gebunden 15.90 R.M.

Band II:

**Vorlesungen über Atommechanik**

Von Dr. Max Born

Professor an der Universität Göttingen

Herausgegeben unter Mitwirkung von

Dr. Friedrich Hund

Assistent am physikalischen Institut Göttingen

Erster Band. 367 Seiten mit 43 Abbildungen. 1925

15.— R.M.; gebunden 16.50 R.M.

## Jenaer Glasfiltergeräte

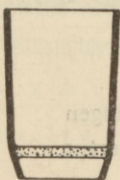
D. R. P. — Auslandspatente

Bequeme Verwendung auf allen Gebieten der  
analytischen und präparativen Chemie



### Glasfiltertiegel

vereinfachter Ersatz für Goodi-Tiegel



### Filter- nutschen

für qualitative, quantita-  
tive und Mikro-Analyse,  
Luftfilter, Extraktions-  
aufsätze, Diaphragmen.  
Ausführliche Preisliste  
F 3142 auf Verlangen



**Küvetten und Kolorimeterrohre**  
mit angeschmolzenen planparallelen Endplatten

### Jenaer Hitzeschutz

D. R. P.

ermöglicht das Anfassen erhitzter  
Kochgefäße

**Jenaer Glaswerk Schott & Gen.**

Jena

(84)

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

## Emil Fischers gesammelte Werke

Herausgegeben von

**M. Bergmann**

Untersuchungen über Aminosäuren,  
Polypeptide und Proteine I. (1899  
bis 1906.) 782 Seiten. 1906. Unveränderter  
Neudruck 1925. 48 R.M.; gebunden 51 R.M.

Untersuchungen über Aminosäuren,  
Polypeptide und Proteine II. (1907  
bis 1919.) 932 Seiten. 1923.  
29 R.M.; gebunden 32 R.M.

Untersuchungen über Kohlenhydrate  
und Fermente I. (1884 bis 1908.)  
920 Seiten. 1909. Unveränderter Neu-  
druck 1925. 57 R.M.; gebunden 60 R.M.

Untersuchungen über Kohlenhydrate  
und Fermente II. (1908 bis 1919.)  
643 Seiten. 1922. 19 R.M.; gebunden 22 R.M.