

## Werk

**Label:** Periodical issue

**Jahr:** 1937

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223\\_1937\\_0018|log5](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223_1937_0018|log5)

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

## Bodenschwingungen sinusförmiger Erregung.

Von

G. Angenheister.

Bei der Ausbreitung elastischer Energie in einem geschichteten Medium wird man alle bekannten *Erscheinungen der Wellenausbreitung* erwarten können: Die Ausbildung von longitudinalen und transversalen Raumwellen, von freien Eigenschwingungen, von Oberflächenwellen (Querschwingungen und Rayleighwellen), die mit Phasen- oder Gruppengeschwindigkeit laufen, ferner von Reflexion, Brechung, Beugung, Dispersion, Interferenz, Schwebung und Dämpfung. Was sich wirklich ausbildet, hängt einmal von dem Anregungsvorgang (ob Stoß oder Schwingungserregung) ab und von der Schichtung des Untergrundes, ferner von dem Betrag der ausgesandten Energie und ihrer Dämpfung.

Das Ziel der *praktischen Verwendung* seismischer Methoden ist, aus einem oder mehreren der angeführten Vorgänge 1. die *Materialkonstanten* der einzelnen Schichten des Untergrundes (vor allem Geschwindigkeit, zuweilen auch Dämpfung), ferner 2. die Lage der Grenzflächen, *Tiefe, Einfallen und Streichen der Schichten* zu ermitteln. Daraus lassen sich — besonders wenn eine geologische Deutung hinzukommt — die Strukturelemente des Untergrundes, Art und Ausdehnung der Gesteine ableiten. Welcher der oben angeführten physikalischen Vorgänge zur Lösung dieser Aufgabe benutzt wird, hängt ab von der jedesmal besonderen Fragestellung, den besonderen Untergrundverhältnissen und von der Energie, die verfügbar ist.

Die Aufgaben lassen sich am einfachsten einteilen nach der Dicke der untersuchten Schichtung und nach der Art der verfügbaren Anregung.

Die Dicke der durchstrahlten Schichten beträgt Hunderte von Kilometern, wenn so große Energiemengen wie beim Erdbebenstoß zur Verfügung stehen. Fragen des Aufbaues der Erde und der *Großtektonik* sind durch Beobachtung solcher Energiestrahlung untersucht worden, z. B. der Aufbau der Kontinente und Meeresböden, die Tiefenerstreckung der Alpenfaltung, die Lage der nördlichen Vorsenke (Kohlegürtel) des Varistikums.

Bei den viel geringeren Energiemengen eines Sprengstoßes dringen die elastischen Wellen nur Hunderte von Metern oder wenige Kilometer in die Tiefe. Hier sind es Fragen des *Bergbaues*, die geklärt werden können, z. B. Lage und Ausdehnung nutzbarer Lagerstätten von Salz (Öl), Erz, Kohle oder der geologischen Schichten, in denen sie eingebettet sind.

Für *bautechnische Fragen* genügt die Kenntnis der Struktur des Untergrundes bis zur Tiefe weniger Zehner von Metern. Hier kommt man mit noch geringeren Energiemengen zum Ziel, sodaß eine Anregung durch eine Schwingmaschine ausreicht. Die harmonische Form dieser Anregung besitzt außerdem gewisse Vorteile gegenüber der stoßförmigen. Das praktische Ziel der Untersuchung ist hier die Bestimmung der *Tragfähigkeit und Schwingfähigkeit des Baugrundes*, der zulässigen statischen und dynamischen Belastung.

#### **Ausbreitung der Raumwellen bei Erdbeben und Sprengstößen.**

Durch WIECHERT und seine Mitarbeiter wurde im Geophysikalischen Institut in Göttingen zunächst die Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Raumwellen mit der Tiefe gemessen, sodann die Brechung und Reflexion derselben an der Grenze zweier Schichten. Daraus folgte die Tiefe dieser Grenzflächen, an denen man einen Materialwechsel annehmen muß, z. B. den Übergang vom Silikatmantel zum Metallkern in 2900 km Tiefe in der Erde.

Die Beobachtungen an Erdbebenwellen haben eine bestimmte grundsätzliche Bedeutung für das Studium der Ausbreitung elastischer Energie. Die Erdbebenwellen liefern ein Experiment mit gewaltigen Kräften, Massen und Entfernungen und daher mit großen Amplituden, Laufzeiten und Schwingungsdauern. Dies erleichtert die Untersuchungen, und manche Eigenschaften dieser Ausbreitung wurden zuerst an Erdbebenwellen erkannt.

*Refraktionsmethode.* L. MINTROP, ein Schüler WIECHERTS, hat als erster die seismische Methode für den Aufschluß geologischer Schichten entwickelt und im Bergbau verwendet. Mit Hilfe systematisch angelegter Sprengungen konnte er künstliche Erdbebenwellen (Sprengwellen) erzeugen und ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit messen. Im geschichteten Untergrund treten dabei an der Grenzfläche Brechungen und Reflexionen der Sprengwellen auf. Ist die Geschwindigkeit in der unteren Schicht größer, so läuft in ihr die gebrochene Welle unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion an der Schichtgrenze entlang und überträgt dabei die Bewegung

wieder fortlaufend auf die obere Schicht. Aus den Laufzeiten der direkten und gebrochenen Wellen kann die Lage der Schichten und ihre Dicke errechnet werden (*Refraktionsmethode*). Damit ist eine Methode von praktischer Bedeutung für den Bergbau gegeben. Im Geophysikalischen Institut fand diese Methode weiteren Ausbau durch WIECHERT, ferner von 1929—36 durch BROCKAMP, KORTE, BLUT, GERECKE, MÜLLER, KÖHLER, BUNGERS.

*Echomethode.* Auch die Laufzeiten der reflektierten Wellen werden im Bergbau zu Aufschlüssen verwendet, zu Echolotungen im festen Untergrund (*Reflexionsmethode*). Als beste Reflexionsfläche erwies sich der sprunghafte Schichtwechsel zwischen Eis und Fels. Daher wurde diese Methode vom Geophysikalischen Institut auf Gletschern eingehend geprüft und gleichzeitig zu Eisdickenmessungen in den Alpen und auf dem Inlandeis in Grönland benutzt (MOTHES, BROCKAMP, WÖLCKEN, GERECKE und MÜLLER 1927/33).

*Richtwinkelmethode.* Beide bisher genannten Methoden beruhen lediglich auf Laufzeitmessungen. Zur Ausführung genügt ein empfindlicher Seismograph (am besten ein Vertikalseismograph) und eine Apparatur zur Übertragung des Sprengmomentes. Seit 1931 wurde im Geophysikalischen Institut bei Sprengungen außer der Laufzeit auch die Form der Bodenbewegung in Amplitude und Periode in 3 Komponenten getrennt aufgezeichnet und zu Aufschlüssen über die Schichtung des Untergrundes verwendet. Hierzu mußten sorgfältig gedämpfte und von jeder unerwünschten Eigenschwingung (z. B. der einzelner Übertragungsteile) befreite Erschütterungsmesser gebaut werden. Zur Prüfung solcher Erschütterungsmesser wurden besondere Schütteltische für horizontale und vertikale Bewegung konstruiert (Abb. 1).

Aus den Amplituden dieser seismischen Aufnahmen von Sprengungen in 3 Komponenten läßt sich die Stoßrichtung (Azimut- und Auftauchwinkel) des reflektierten und gebrochenen Strahles bestimmen. Daraus folgt die Lage des Spiegelungspunktes und die Tiefe und Lage der reflektierenden Grenzfläche. Damit befassen sich besonders die Arbeiten von MÜLLER 1932 und 1935, BUNGERS 1935 und KAMEL und FALTAS 1936. Es gelang durch eine rechnerische und durch eine zeichnerische Methode, aus den gemessenen Richtwinkeln die Lage (Streichen und Einfallen) der reflektierenden oder brechenden Schicht im Untergrund zu bestimmen.

Auch über die physikalische Natur der Wellen, ob longitudinal, transversal, Rayleighwelle, Schichtschwingung, geben die Drei-Komponenten-Aufzeichnungen Aufschluß (Abb. 2).



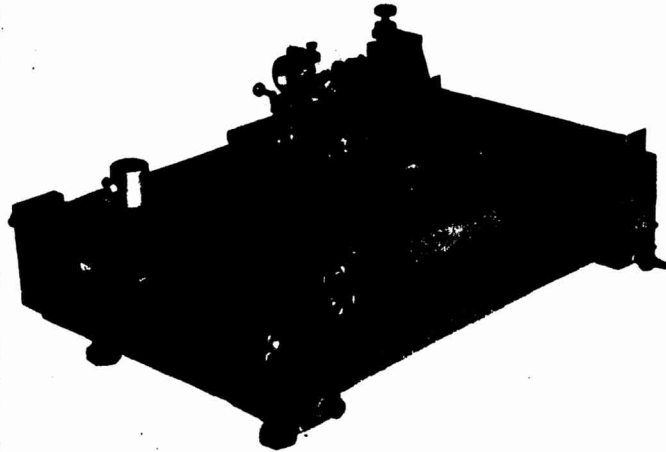
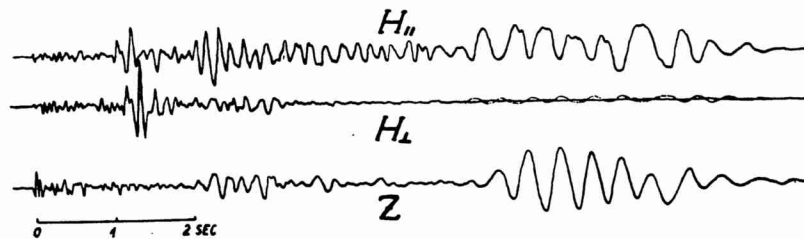


Abb. 1. Schütteltisch des Geophysikalischen Institutes Göttingen für Horizontalbewegung mit Horizontalerschütterungsmesser. (Nach ANGENHEISTER<sup>11)</sup>.)



*Sprengung Nieder-Olfleiden, 8.6.32.*

*$\Delta = 5,8 \text{ km. Ladung} = 750 \text{ kg.}$*

Abb. 2. Bodenbewegung bei einer Sprengung, aufgenommen in 3 Komponenten. Vorne Schichtwellen zwischen 1 und 2 sec ohne Bewegung in Z; am Ende RAYLEIGH-Wellen ohne Bewegung in  $H_{\perp}$ . (Nach MÜLLER<sup>1)</sup>.)

|| bedeutet parallel,  $\perp$  senkrecht zur Richtung zur Sprengstelle.

#### **Ausbreitung der Oberflächenwellen bei Erdbeben und Sprengungen.**

Die bisher beschriebenen Aufschlußmethoden benutzen lediglich die Laufzeiten und Amplituden der longitudinalen Raumwellen von stoßförmiger Anregung, elastische Stöße. Die Aufzeichnungen der Erdbeben enthalten außer diesen Stößen auch zuweilen nahe sinusförmige Schwingungen, Rayleighwellen, die elliptisch in der Einfallsebene und Querwellen (Schichtschwingungen), die senkrecht dazu schwingen. Beide zeigen im geschichteten Untergrund der Erde eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Wellenlänge, Dispersion. Die kurzen Wellenlängen — klein gegen die Dicke

der oberen Schicht — laufen nur in dieser mit der Geschwindigkeit, die dieser Schicht zukommt. Die langen Wellen greifen tiefer und schreiten fort mit der Geschwindigkeit der tieferen Schicht. Aus der Form der Dispersionskurve läßt sich die Dicke der oberen Schicht ableiten. Diese Methode wurde von uns benutzt, um die Struktur der Ozeanböden und Kontinente, der Gebirgsstöcke (Alpen, Himalaya) und Flachländer zu bestimmen (ROHRBACH 1932, VON ZUR MÜHLEN 1934).

Bei Sprengungen treten neben Stößen sinusförmige Schwingungen auf, die zuweilen Dispersion, zuweilen Schwebungen und Interferenzen zeigen. Beim Anlaufen von Maschinen gerät der Boden von Göttingen in Resonanz (KÖHLER 1932). Es liegt nahe anzunehmen, daß einzelne Schichten fähig sind, Eigenschwingungen auszusenden, und daß diese Frequenzen in den verschiedenen Schichten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit laufen.

Es erschien daher zweckmäßig, außer der Stoßerregung bei Sprengungen auch rein sinusförmige Erregung des Untergrundes durch schwingende Maschinen vorzunehmen und diese Bodenschwingungen systematisch zu untersuchen.

Diese Versuche mit Schwingmaschinen haben schon jetzt einige Resultate ergeben, die für das physikalische Verständnis der Ausbreitung elastischer kohärenter Wellenzüge in geschichteten Medien wichtig sind. Außerdem ergab sich eine praktische Anwendung dieser neuen seismischen Methode. Im folgenden soll eine zusammenhängende Darstellung des augenblicklichen Standes dieser Untersuchungen gegeben werden, aus der auch die Richtlinien für ihre Weiterentwicklung folgen.

#### **Ausbreitung sinusförmig erregter Bodenschwingungen (Schwingmaschinenwellen).**

*Methode.* Diese neue Methode wurde in einer Zusammenarbeit zwischen dem Geophysikalischen Institut in Göttingen und der Deutschen Forschungsgesellschaft für Bodenmechanik an der Technischen Hochschule Berlin entwickelt. Auch hier werden Geschwindigkeiten gemessen. Auf inhomogenem Untergrund ergibt sich dabei eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Frequenz (Dispersion). Außerdem treten bei besonderen Versuchsanordnungen Interferenzen und Schwebungen auf, die einen Schluß auf die Schichtung des Untergrundes ermöglichen. Dadurch gewinnt auch dies Verfahren Bedeutung für Fragen des Bergbaues und der Bautechnik. Insbesondere zeigt sich eine empirische Beziehung

zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und dem Höchstwert der zulässigen Bodenpressung. Dem Boden werden bei diesem Verfahren durch eine Schwingmaschine (Sender) periodische Kräfte aufgezwungen, sodaß er in sinusförmige Schwingungen gerät. Diese Bodenschwingungen werden von elektrischen Seismographen (Empfänger) aufgenommen und mittels Galvanometer auf ein Registriergerät optisch übertragen und photographisch aufgezeichnet. Der Sender steht im allgemeinen ortsfest. Die Empfänger werden von Station zu Station versetzt, wenn nötig in kleinen Abständen von nur einem Meter. Der Sender sendet eine bestimmte Frequenz, die stufenförmig oder kontinuierlich geändert werden kann.

*Instrumente. Schwinger.* Als Sender wurde eine Schwingmaschine nach Angaben der Deutschen Forschungsgesellschaft für Bodenmechanik von der Firma LOSENHAUSEN, Düsseldorf, gebaut unter Anlehnung an eine Schwingmaschine, die diese Firma für Brückenprüfungen der Deutschen Reichseisenbahn geliefert hat.

Zwei gegenläufig rotierende Wellen liegen parallel zueinander. Sie tragen zwei exzentrische Schwungmassen. In jedem Augenblick heben sich die wagerechten Komponenten der Schwungskräfte auf. Die Summe der lotrechten Komponenten durchläuft sinusförmig alle Werte zwischen einem abwärts und aufwärts gerichteten Höchstwert. Die periodischen Kräfte wachsen mit dem Quadrat der Umdrehungszahl der Maschine. Der Abstand der exzentrischen Schwungmassen (30 kg) von der Wellenachse kann von 0 bis 7 cm verändert werden, und dementsprechend wächst auch die Fliehkraft. Die Frequenz der Maschine kann von 3 bis 65 Hertz gesteigert werden. Die größte zulässige Fliehkraft beträgt 2000 kg. Der Antrieb des Schwingers geschieht durch einen Motor. Auf dem Schwinger ist ein Vibrograph (nach GEIGER) aufgeschraubt. Er schreibt die Lotrechtkomponente der dort herrschenden Schwingungsausschläge auf. Es sind im allgemeinen rein sinusförmige Kurven. Bei einer bestimmten Phase jeder Umdrehung der Maschine wird durch Induktion ein Stromstoß in ein Kabel gesandt und auf ein Relais übertragen und zusammen mit den Bodenschwingungen aufgezeichnet.

*Seismographen.* Als Empfänger wurden sehr starre, leicht transportable Erschütterungsmesser im Geophysikalischen Institut in Göttingen gebaut. Ihre stationäre Masse, ein Hufeisendauermagnet, bewegt sich gegen einen festen, mit der Grundplatte starr verbundenen Anker. Dieser Anker bildet den Eisenkern einer Induktionsspule. Durch die Bewegung gegen den Anker werden Induktionsströme in der Spule erzeugt und durch ein Kabel auf

ein ortsfestes Drehspulgalvanometer übertragen. Die Instrumente konnten in wenigen Sekunden aufgestellt werden. Der Abstand von einer Station zur nächsten betrug ein oder wenige Meter. So konnten bis 60 Stationen pro Stunde vermessen werden. Diese Seismographen mußten auf Schütteltischen für horizontale und vertikale Bewegung sehr sorgfältig geeicht werden.

*Ausbreitung.* Die Geschwindigkeit der durch den Schwinger erzeugten Bodenschwingungen beträgt meist nur wenige Hunderte von Metern pro Sekunde, sodaß diese kaum Longitudinalwellen sein können. Die Amplituden der direkten, gebrochenen und reflektierten Wellenzüge überlagern sich in den Beobachtungspunkten an der Erdoberfläche. Die Ermittlung der Schwingungsebene der Teil-

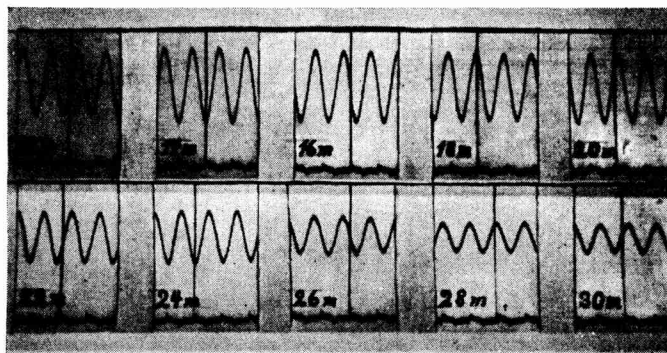


Abb. 3. Phasenverschiebung zwischen den Schwingungen der Maschine und des Bodens in verschiedenen Entfernungen von der Maschine. (Nach KÖHLER<sup>8)</sup>.)

wellen ist daher schwierig. Eindeutige Schlüsse aus der Lage der Schwingungsebene auf die physikalische Natur dieser Wellen bleibt einstweilen noch unsicher.

Das Verhalten der Wellen, ihre Dispersion, Reflexion, Brechung, Interferenz und Schwebung ist vom besonderen Charakter der Welle (ob longitudinale, transversale) bis zu einem bestimmten Grade unabhängig und kann daher soweit auch ohne Kenntnis des Wellencharakters hier beschrieben werden (A. RAMSPECK, R. KÖHLER, G. A. SCHULZE, R. BUNGERS 1934/37).

*Direkte Wellen im homogenen Untergrund.* In einschichtigem, homogenem Boden ist eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Frequenz nicht vorhanden, in mehrschichtigem Boden tritt die Abhängigkeit (Dispersion) zuweilen sehr deutlich hervor. Abb. 3 zeigt oben die seismographische Aufnahme einer sinusförmigen

Bodenschwingung von der Frequenz  $n = 15$  Hz in 12 bis 30 m Entfernung vom Sender (Schwingmaschine) auf homogenem Untergrund. Darunter sind auf Abb. 3 die elektrisch übermittelten Zeitmarken aufgezeichnet, die die Schwingmaschine bei jeder Umdrehung aussendet. Bei 14 m und 24 m fällt die Zeitmarke mit dem Minimum der Bodenschwingung zusammen. Die Geschwindigkeit

$$v = (24 - 14)15 = 150 \text{ m/sec.}$$

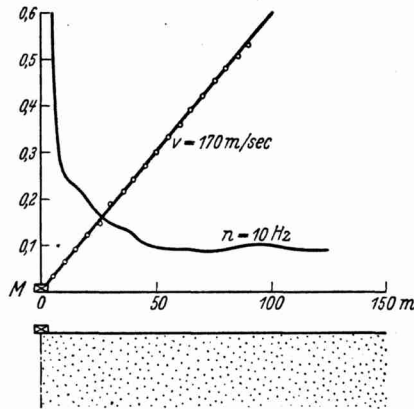


Abb. 4. Ordinate: Laufzeit  $t$  in Sekunden, gleichzeitig Amplituden  $A$  in relativem Maß. Abszisse:  $\Delta$  Entfernung in Meter. (Nach RAMSPECK<sup>10</sup>.)

Abb. 4 zeigt eine Laufzeitgerade für  $v = 170$  m/sec, außerdem die Amplitude als Funktion der Entfernung, beides für  $n = 10$  Hz.

*Direkte Wellen im geschichteten Untergrund. Dispersion.* Der Sender sendet nacheinander verschiedene Frequenzen  $n_1, n_2, n_3, \dots$ . Die zugehörigen Geschwindigkeiten seien  $v_1, v_2, v_3, \dots$ . In Abb. 5 ist  $v$  als Funktion von  $n$  dargestellt. Die kleinste Geschwindigkeit  $v = 150$  m/sec gehört zur obersten, die größte 1150 m/sec zur tieferen Schicht. Bei Annahme paralleler Grenzflächen der obersten Schicht läßt sich ihre Dicke  $d$  aus dem Verlauf dieser Dispersionskurve zu ungefähr 10 m schätzen.

*Reflexionen.* Der Untergrund sei zweischichtig, die Schichtgrenze parallel zur Erdoberfläche. Der Sender sende mit konstanter Frequenz. An der Oberfläche treffen dann in der Entfernung  $s$  vom Sender zwei sinusförmige Wellenzüge konstanter Amplituden ein, ein direkter und ein an der Grenzfläche reflektierter. Beide überlagern sich, sie haben dieselbe Frequenz, aber für die Entfernung  $s$  im allgemeinen

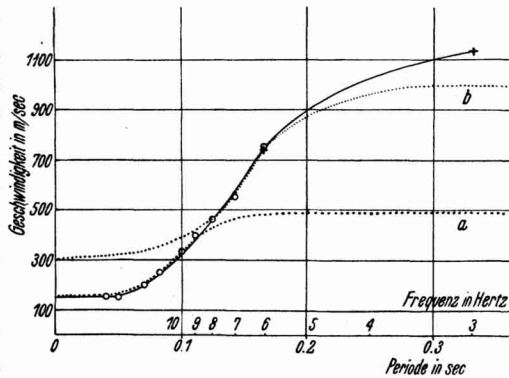


Abb. 5. Dispersionskurve auf geschichtetem Untergrund bei Göttingen. o mit Schwingmaschine, + mit Reichsbahnmaschine angeregt. — beobachtet, --- berechnet. (Nach G. A. SCHULZE<sup>9</sup>.)

eine bestimmte konstante Phasendifferenz. Die resultierende Welle ist eine Sinuswelle konstanter Maximalamplitude, deren Wert von der Phasendifferenz abhängt. In einem benachbarten Ort  $s_1$  ist die Phasendifferenz und damit die Maximalamplitude der resultierenden Welle eine andere. Längs eines Profils durch den Sender schwankt daher die Maximalamplitude der resultierenden Welle, sie zeigt Maxima und Minima. Es treten Interferenzen auf. Im Maximum ist die Phasendifferenz gleich Null und der Wegunterschied (Differenz der Länge des direkten und reflektierten Strahls)

$$\sqrt{s^2 + 4d^2} - s = r\lambda = r\frac{v}{n} \dots \text{I,}$$

worin  $r$  eine ganze Zahl und  $\lambda$  die Wellenlänge bedeutet. Dies gilt für den Fall, daß an der Reflexionsstelle ein Phasensprung nicht auftritt.

In der Entfernung  $s'$  (wobei  $s' > s$ ) liege das nächste Maximum der Amplitude. Dann ist

$$\sqrt{s'^2 + 4d^2} - s' = (r-1)\lambda = (r-1)\frac{v}{n} \dots \text{II.}$$

Ist  $v$  in der vorher angegebenen Weise bestimmt und ferner  $s$ ,  $s'$  und  $n$  bekannt, so läßt sich die Dicke  $d$  der Schicht aus I und II berechnen. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Maxima ist größer als  $\lambda$  (da  $s' > s$ ), und wächst mit wachsendem  $s$ , was geometrisch leicht einzusehen ist. Für  $s \rightarrow \infty$  wird der direkte ( $s$ ) und reflektierte ( $\sqrt{s^2 + 4d^2}$ ) Strahl gleich lang.

*Brechung.* In der Oberfläche überlagern sich der durch die obere Schicht gelaufene direkte und der durch die untere Schicht gelaufene gebrochene Wellenzug. Die Geschwindigkeiten in der oberen und unteren Schicht seien  $v$  und  $v'$ , die Laufzeiten der direkten und gebrochenen Wellen  $t$  und  $t'$ . Nimmt man zur Vereinfachung einen senkrechten Durchgang durch die obere Schicht an, so gilt bekanntlich  $\Delta t = t - t' = s\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v'}\right) - 2\frac{d}{v}$ , worin  $d$  die Dicke der oberen Schicht bedeutet.

*Interferenzen.* Sendet der Sender mit konstanter Frequenz, so tritt als resultierende Welle an jedem beliebigen festen Orte eine reine Sinusschwingung konstanter Amplitude auf, deren Wert durch die Phasendifferenz der direkten und gebrochenen Welle bestimmt wird. Längs eines Profils durch den Sender treten Interferenzen auf. Doch ist der Abstand zweier Interferenzmaxima nicht wie bei den Reflexionen eine Funktion des Abstandes vom Sender, sondern konstant.

Abb. 6 zeigt die Maximalamplitude der resultierenden Welle als Funktion  $s$  des Abstandes vom Sender. Der Abstand benachbarter Interferenzmaxima beträgt für  $n = 18 \text{ Hz}$  etwa 20 m. Die Höhe der Interferenzmaxima nimmt wegen der Absorption der Energie mit wachsendem  $s$  ungefähr als Exponentialfunktion ab.

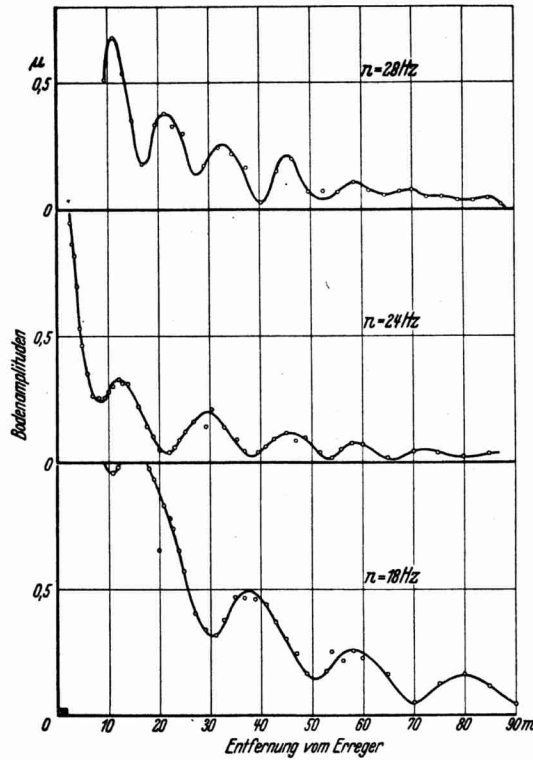


Abb. 6. Bodenamplituden, angeregt durch Schwinger als Funktion der Entfernung vom Schwinger bei konstanter Frequenz. Aufgenommen für  $n = 18, 24, 28$ . (Nach RAMSPECK<sup>6)</sup>.)

*Schwebungen.* Sendet der Sender nacheinander, stufenförmig, verschiedene Frequenzen, so treten an einem festen Ort  $s$  Schwebungen der Maximalamplitude auf. Abb. 7 zeigt diese Schwebungen der Maximalamplitude als Funktion der Frequenz für verschiedene feste Orte  $s$ . Zwei aufeinanderfolgende Schwebungsmaxima sollen eintreten bei den Frequenzen  $n_1$  und  $n_2$ , dann ist

$$\Delta t = t - t' = r_1 T_1 = (r_1 + 1) T_2 = \frac{r_1}{n_1} = \frac{r_1 + 1}{n_2} \quad \text{und} \quad r_1 = \frac{n_1}{n_2 - n_1}$$

$$\text{und} \quad \Delta t = \frac{1}{n_2 - n_1} = s \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v'} \right) - 2 \frac{d}{v}$$

Aus dem Strahlengang für zwei benachbarte Interferenzmaxima im Orte  $s_1$  und  $s_2$  folgt, wenn  $s_2 > s_1$ :

$$\Delta t_2 - \Delta t_1 = (s_2 - s_1) \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v'} \right).$$

Es sei nun  $v < v'$ ,

für  $s_1$  ist dann  $\Delta t_1 = r_1 T$ ,  
worin  $r$  eine ganze Zahl  
und  $T = \frac{1}{n}$  ist,

für  $s_2$  ist

$$\Delta t_2 = r_2 T = (r_1 + 1) T,$$

$$\Delta t_2 - \Delta t_1 = T = \frac{1}{n}$$

$$= \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v'} \right) (s_2 - s_1)$$

$$\text{oder} \quad \frac{1}{v} - \frac{1}{v'}$$

$$= n(s_2 - s_1) = \text{konst.}$$

Dies ist, wie Abb. 6 zeigt, sehr nahe erfüllt.

Ist unbekannt, ob  $v \geq v'$ , so läßt sich dies auf folgendem Wege entscheiden. Man trägt  $\Delta t = t - t' = \frac{1}{n_2 - n_1}$  als Funktion von  $s$  auf. Durch Extrapolation findet man das zu  $\Delta t = 0$  gehörige  $s_0$  des Schnittpunktes der Laufzeitgraden des direkten und gebrochenen Strahles (oder ihrer Rückwärtsverlängerung). Für  $s_0$  positiv ist  $v < v'$ , für  $s_0$  negativ  $v > v'$ .

Ist  $v$  bekannt, so läßt sich  $v'$  und  $d$  aus der Kombination der Interferenz und Schwebungsmessung berechnen.

*Scheingeschwindigkeiten.*

Bei der Messung von  $v$  oder  $v'$  ist man darauf angewiesen, das Fortschreiten einer bestimmten Phase der kombinierten Welle im Gelände zu verfolgen, z. B. der Phase  $\varphi = 0$ . Wir wollen zunächst die Absorption vernachlässigen. Die Rechnung zeigt nun, daß bei Interferenzen  $v = \frac{dx}{d\varphi}$  im

allgemeinen nicht konstant und  $\varphi(x)$  im allgemeinen keine Gerade ist. Die Messung zeigt (Abb. 8), daß die Laufzeitkurve

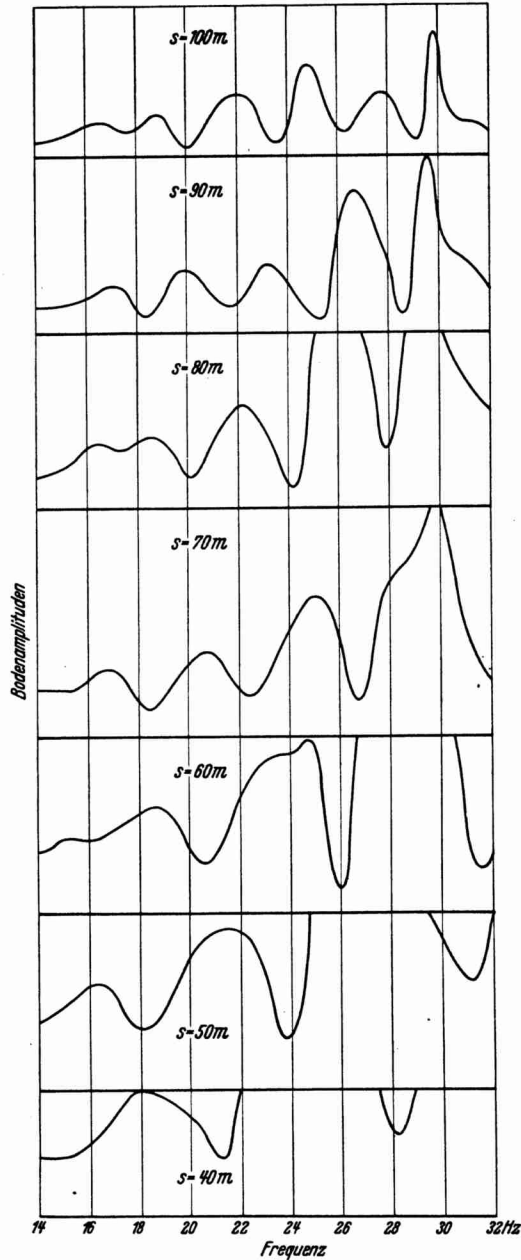


Abb. 7. Bodenamplituden, angeregt durch Schwinger als Funktion der Frequenz, aufgenommen in verschiedenen Entfernungen vom Schwinger. (Nach RAMSPECK<sup>6</sup>.)

sich um eine mittlere Gerade herumschlängelt und eine Reihe von



Wendepunkten besitzt. Die rechnerische Bestimmung der Lage der Wendepunkte durch Differentiation der Schwingungsgleichung für Interferenzen ergibt, daß diese dort liegen, wo die Amplitude der Überlagerungsschwingung ein Maximum oder Minimum erreicht. Die Scheingeschwindigkeit interferierender Wellen ist am größten beim Interferenzmaximum, wenn die Teilwelle mit der größeren Amplitude die kleinere Ausbreitungsgeschwindigkeit besitzt; dagegen beim Interferenzminimum, wenn die Teilwelle mit der größeren Amplitude die größere Geschwindigkeit besitzt. Auch dies bestätigt die Messung (Abb. 8).

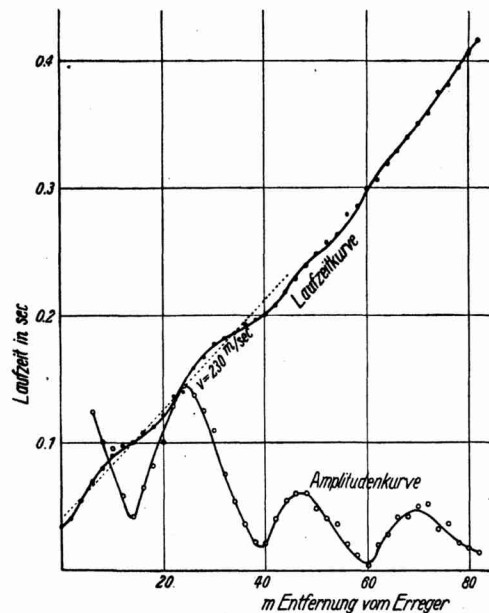


Abb. 8. Laufzeit- und Amplitudenkurve für  $n = 20/\text{sec}$ . Größte Scheingeschwindigkeit über dem Amplitudenminimum. (Nach RAMSPECK<sup>10</sup>.)

wird, und die durchschnittliche Geschwindigkeit zu dieser Teilwelle gehört. Sind beide Teilwellen gleich stark exponentiell gedämpft, so ändert sich dadurch nichts am oben ermittelten Verhalten der Teil- und durchschnittlichen Geschwindigkeit. Ist die Dämpfung aber in der oberen und unteren Schicht sehr verschieden, so kann in kleiner Entfernung vom Sender z. B. die Teilwelle der oberen Schicht (die direkte), in größerer Entfernung aber umgekehrt die Teilwelle der unteren Schicht (die gebrochene) überwiegen und dadurch Form und Lage der Maxima der resultierenden Welle bestimmen. Die durchschnittliche Geschwindigkeit entspricht dann in der Nähe des Senders der Geschwindigkeit der oberen, in größerer Entfernung der Ge-

Hieraus läßt sich gleichfalls entscheiden, ob  $v \leq v'$ . Man hat hier also Scheingeschwindigkeiten wechselnden Betrages und mittlere durchschnittliche Geschwindigkeit zu unterscheiden. Die letztere richtet sich nach der Teilwelle größerer Amplitude. Sind die Amplitudenunterschiede der beiden Teilwellen (der direkten und gebrochenen) sehr groß, so ist wohl unmittelbar einzusehen, daß die Form und Lage der Extremwerte der resultierenden Welle von der größeren Amplitude beherrscht

schwindigkeit der unteren Schicht. Die Laufzeitgerade zeigt einen Knick in der Entfernung, in der die Amplitude der unteren Welle zu überwiegen beginnt (Abb. 9). Die Laufzeiten liefern also  $v$  und  $v'$  getrennt, die Interferenzen geben als Kontrolle  $\frac{1}{v} - \frac{1}{v'} = n(s_2 - s_1)$ .

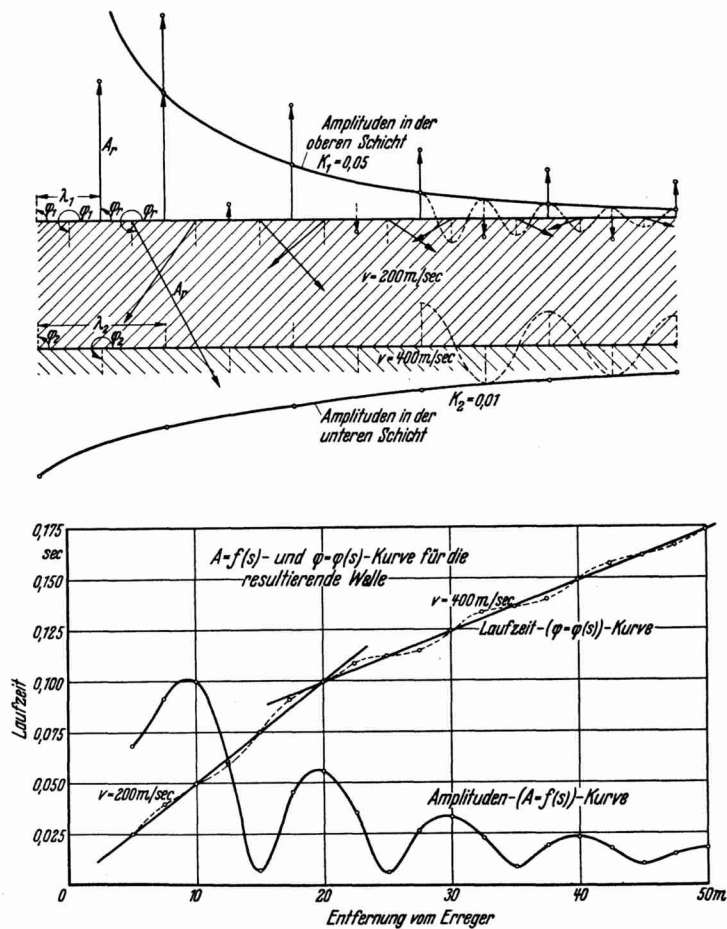


Abb. 9. Schematische Darstellung zur Interferenz zweier Einzelwellen von gleicher Frequenz, aber verschiedener Weg- und Wellenlänge und verschieden starker Absorption. (Nach RAMSPECK<sup>6)</sup>.)

Oben:  $\lambda_{1,2} =$  Wellenlängen } der Einzelwellen.  
 $\varphi_{1,2} =$  Phasen }  
 Unten: Resultierende Welle und geknickte Laufzeitkurve.

*Nichtstationäre Bodenschwingungen im zweischichtigen Untergrund.*  
 Bisher sandte der Sender für die Zeit einer Messung eine konstante Frequenz. Während der Messung trafen am Empfänger zwei Wellenzüge der-

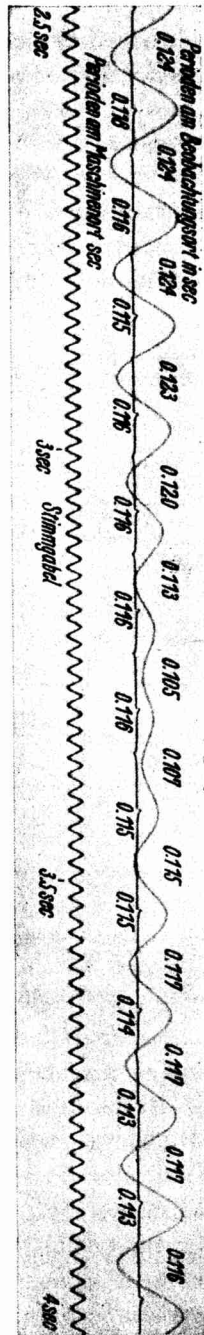


Abb. 10. Registrierung eines Schwebungsintervalles (2:1 verkl.), vgl. Abb. 11 2.5 bis 4 sec.  
 Die gerade Linie mit Zeitmarken ist die Aufzeichnung der Periode am Maschinenort, die zugeschriebenen Zahlen bedeuten die einzelnen Periodenlängen in sec. Die Schwebungskurve entspricht der Bodenbewegung am Beobachtungsort. Stimmgabel 50 Hertz.  
 (Nach SCHULZE 9.)

selben Frequenz ein. Beim Anlaufen der Maschine steigt die Sendefrequenz kontinuierlich. Am Empfänger treffen dann zwei Frequenzen  $n_1$  und  $n_2$  gleichzeitig ein, die den anlaufenden Sender nacheinander verlassen haben.  $n_1$  sei als direkte Welle mit der Laufzeit  $t_1$  durch die obere Schicht gelaufen,  $n_2$  mit  $t_2$  durch die untere. Die Differenz  $t_1 - t_2$  ist gleich der Zeit, in der an der anlaufenden Maschine die Sendefrequenz von  $n_1$  auf  $n_2$  steigt. Diese Zeit kann an der Maschine (am Vibrograph) abgelesen werden. Am Empfänger überlagern sich die beiden verschiedenen Frequenzen  $n_1$  und  $n_2$  (jede von beiden nimmt beim weiter dauernden Anlaufen der Maschine für sich zu, beide jedoch annähernd gleichförmig). Durch ihre Überlagerungen entstehen am ortsfesten Empfänger Schwebungen, deren Schwebungsintervall  $t_s = \frac{1}{n_2 - n_1}$ . Da die Maschine mit wachsender Zeit auf höhere Touren kommt, so sinkt die Periode der resultierenden Welle mit der Zeit, jedoch nicht kontinuierlich.

Abb. 10 und 11 zeigen die Änderung der Periode und Amplitude auf einem zweischichtigen Untergrund während des Anlaufens der Sendemaschine. Die Periode sinkt im Minimum der Schwebung sprunghaft. Das bedeutet nach der Theorie, daß die größere Frequenz auch die höhere Amplitude besitzt. Dann ist die Zahl der resultierenden Wellen im Schwebungsintervall gleich der Zahl der Schwingungen mit höherer Frequenz, die in diesem Intervall erfolgen. Da  $t_s$  gemessen

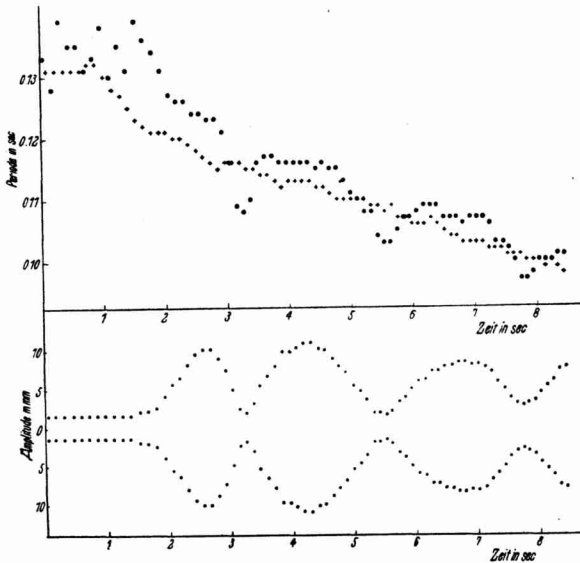
wird, folgt jetzt  $n_1$  und  $n_2$  gesondert und damit die Zeit  $t_1 - t_2 = \Delta t$ ,

in der die Maschine das Frequenzintervall  $n_2 - n_1$  durchläuft. Aus Messungen in verschiedenen Abständen erhält man  $\Delta t$  als Funktion von  $s$ . Ist ferner  $v$  bekannt, so folgt graphisch die Laufzeitkurve für  $v'$  und die Schichtdicke  $d$ .

Abb. 11. Periodenzeitkurve und Amplitudenzeitkurve für eine Messung beim Anlaufen der Maschine auf zweifach geschichtetem Untergrund. (Nach SCHULZE<sup>9</sup>.)

- + + + Periode der Maschine (Sender).
- • • Periode der Bodenbewegung am Beobachtungsort.
- • • Amplituden am Beobachtungsort.

Einen Ausschnitt der Messung 2.5 bis 4.0 sec gibt Abb. 10 wieder.



**Anwendung.**

*Ausbreitung sinusförmiger Wellen bei Erdbeben und Sprengungen.*

In den Aufzeichnungen von Erdbeben und Sprengungen treten, wie oben erwähnt wurde, sinusförmige Schwingungen nahe konstanter Frequenz auf, zuweilen mit ausgesprochenen Schwebungen, deren endgültige Erklärung bisher aussteht. Um dies Verhalten des Untergrundes zu untersuchen, wurde derselbe Boden erst durch einen Sprengstoß dann durch die Schwingmaschine angeregt. Abb. 12 zeigt, daß beim Sprengstoß eine sehr schwach gedämpfte Frequenz von 11,8 Hz auftrat. Die Anregung mit der Schwingmaschine ergab im Frequenzbereich 8—14 Hz ein

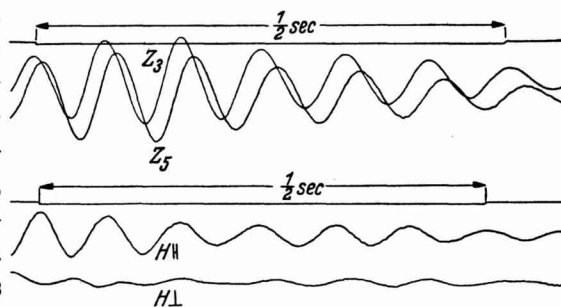


Abb. 12. Freie Eigenschwingung des Untergrundes angeregt durch Sprengung in 160 m Entfernung. Eigenfrequenz und Dämpfung des Bodens 11,8 Hz und 1,12:1. Für die Erschütterungsmesser  $Z_5$ ,  $H_{11}$ ,  $H_1$  ist  $n_0 = 5$  Hz und  $\alpha = 1$ , für  $Z_3$  ist  $n_0 = 14$  Hz  $\alpha \sim 1$ . (Nach KÖHLER<sup>9</sup>.)

Abb. 12 zeigt, daß beim Sprengstoß eine sehr schwach gedämpfte Frequenz von 11,8 Hz auftrat. Die Anregung mit der Schwingmaschine ergab im Frequenzbereich 8—14 Hz ein

ausgesprochenes Maximum bei 11,5 Hz und zwar liegt dasselbe in verschiedenen Abständen von der Maschine stets bei derselben Frequenz (Abb. 13). Es ist dies also kein Schwebungsmaximum, sondern das Resonanzmaximum einer freien Eigenschwingung des Bodens, einer freien Schichtschwingung, die sowohl durch Sprengstoß wie durch Schwingmaschine angeregt werden kann.

Bei verschiedenen Sprengungen konnte nun nachgewiesen werden, daß die Periodenlänge freier sinusförmiger Schwingungen

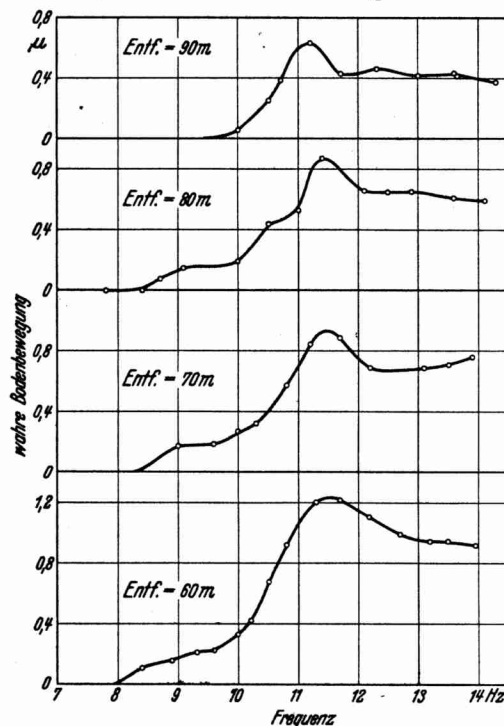


Abb. 13. Resonanzmaximum desselben Bodens wie in Abb. 12, angeregt durch die Schwingmaschine in verschiedenen Entfernungen. Eigenfrequenz des Bodens bei 11,5 Hz. (Nach KÖHLER<sup>6</sup>.)

breitet sich aus in der oberen und unteren Schicht mit den diesen Schichten zukommenden Geschwindigkeiten. Wir verfolgen eine dieser beiden Frequenzen. Ist die Geschwindigkeit in der unteren Schicht größer, so eilt sie dort vor und überträgt dabei fortlaufend ihre Bewegung auf die obere Schicht (analog dem Geschoßknall). In einer entfernteren Station an der Oberfläche werden sich daher die beiden in der oberen und unteren Schicht gelaufenen Wellenzüge überlagern. Der schnellere schiebt sich dabei durch den lang-

genau den Laufzeiten entspricht, die eine longitudinale Druckwelle oder eine transversale Scherwelle benötigt, um den Abstand von der Sprengstelle an der Oberfläche bis zu der darunter liegenden Schichtgrenze hin und zurück zu durchlaufen, also den Laufzeiten des Echos.

Das recht verwickelte und mannigfaltige Bild der Sprengaufzeichnungen wird hierdurch durchsichtiger. Die Sprengstelle sendet schwach gedämpfte Schwingungen mit den beiden Frequenzen, die den Laufzeiten der longitudinalen und transversalen Echowelle in der obersten Schicht entsprechen. Jede dieser Schwingungen

sameren hindurch. Wir haben dieselben Verhältnisse wie bei Maschinenschwingungen, nur daß hier vom Sender (Bodenecho an der Sprengstelle) eine begrenzte Anzahl leicht gedämpfter Wellen ausgeht. Interferenzen längs eines Profils sind zu erwarten. Da zwei, oftmals infolge mehrfacher Schichtung noch weitere Sendefrequenzen auftreten, müssen auch Schwebungen an einem festen Ort beobachtet werden. In großer Entfernung von der Sprengstelle haben sich die begrenzten, verschieden schnell laufenden Wellenzüge wieder getrennt und treten einzeln nacheinander auf. Alle diese Einzelheiten werden durch Spreng- und Erdbebendiagramme bestätigt. Die quantitative Auswertung kann zu Aufschlüssen über den Untergrund verwandt werden. In dieser Richtung liegen die Ziele weiterer Arbeiten.

*Untersuchung des Baugrundes.* Zwischen der Geschwindigkeit der hier beschriebenen Bodenschwingungen und dem Höchstwert der für Bauwerke „zulässigen Bodenpressung“ besteht nach A. RAMSPECK die in der Tabelle angegebene empirische Beziehung. Die „zulässige Bodenpressung“ ist die Belastung in  $\text{kg/cm}^2$ , bei der sich erfahrungsgemäß ein Bauwerk auf dem betreffenden Boden nicht mehr als bis zu einer zugelassenen Grenze setzt.

Bodenart	Geschwindigkeit für $n = 20$ bis $25$ Hz $v$ in m/sec	Zulässige Boden- pressung $B$ in $\text{kg/cm}^2$
Moor	80	0
Mehlsand	110	1
Mittelsand	150	2
Lehmiger Sand	170	2,5
Geschiebemergel	190	3
Mergel	220	4
Kies in 4 m Tiefe	320	4,5
Dichter Grobkies	420	4,5
Keupersandstein	650	—
Buntsandstein	1100	—

Die Geschwindigkeit  $v$  gibt ebenso wie die maximale zulässige Bodenpressung eine Maßzahl für die Eignung des Bodens als Baugrund. Der Wert von  $v$  kann für die Berechnung von Fundamenten zu Maschinengründungen, Brückenpfeilern, Eisenbahndämmen und Betondecken der Autostraßen verwendet werden. Die zulässige Bodenpressung mußte bisher nach einzelnen Bohrproben im Laboratorium beurteilt werden. Die Geschwindigkeit  $v$  dagegen stellt

immer einen Mittelwert dar für die betreffende Bodenschicht in ihrer natürlichen Lagerung, unter den vorhandenen Druck- und Grundwasserhältnissen.

Bei künstlicher Verbesserung des Baugrundes durch Einstampfen, Zusammenrütteln oder Einfügen von Rammpfählen kann  $v$  vor- und nachher gemessen werden. Die Änderung von  $v$  ist dann ein Maß für die erreichte Verbesserung. So wurde vor der Verbesserung  $v = 150$  m/sec, nach der Verdichtung durch eingerammte Pfähle 320 m/sec gemessen. Die zulässige Bodenpressung stieg dadurch also von 2 auf 4,5 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Literatur.

##### *Richtwinkelmethode:*

- 1) H. K. MÜLLER, Zeitschr. f. Geophysik, 1932, S. 65, 1935, S. 111.
- 2) R. BUNGERS, Zeitschr. f. Geophysik, 1935, S. 326, 207.
- 3) M. KAMEL und F. FALTAS, Zeitschr. f. Geophysik, 1936, S. 383.

##### *Dispersion der Oberflächenwellen:*

- 4) W. ROHRBACH, Zeitschr. f. Geophysik, 1932, S. 113.
- 5) W. VON ZUR MÜHLEN, Zeitschr. f. Geophysik, 1934, S. 26.

##### *Maschinenschwingungen:*

- 6) Die Anwendung dynamischer Baugrunduntersuchungen. Mitteilungen über gemeinsame Arbeiten der Deutschen Forschungsgesellschaft für Bodenmechanik und des Geophysikalischen Institutes in Göttingen. Veröffentlichung des Institutes der Deutschen Forschungsgesellschaft für Bodenmechanik an der Technischen Hochschule Berlin. Heft 4, Verlag J. SPRINGER, Berlin, 1936 (R. KÖHLER und A. RAMSPECK). Als seism. Untersuchungen d. Geophysikal. Inst. Göttingen, Nr. XXIV.
  - 7) R. BUNGERS, Theorie der Schwebungen. Seism. Untersuchungen d. Geophysikal. Inst. Göttingen, Nr. XXV. Zeitschr. f. Geophysik, 1936, S. 229.
  - 8) R. KÖHLER, Beitrag zur Deutung der verschiedenen Wellengruppen im Seismogramm von Sprengungen. Seism. Untersuchungen d. Geophysikal. Inst. Göttingen, Nr. XXVIII. Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, 1936, S. 145.
  - 9) G. A. SCHULZE, Über die Ausbreitung sinusförmiger Bodenbewegung. Seism. Untersuchungen d. Geophysikal. Inst. Göttingen, Nr. XIX. Zeitschr. f. Geophysik, 1935, S. 307.
    - Das elastische Verhalten des Bodens bei sinusförmiger Anregung. Zeitschr. f. Geophysik, 1936, S. 350. Ferner Zeitschr. f. Geophysik, 1937, S. 119.
  - 10) A. RAMSPECK, Wendepunkte in der Laufzeitkurve sinusförmiger Wellen. Zeitschr. f. Geophysik, 1937, S. 1.
  - 11) G. ANGENHEISTER, Bodenschwingungen. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 1936.
-

## Wege zur Spektroskopie der Atomkerne.

Von

W. Bothe in Heidelberg.

Unsere exakten Kenntnisse vom Aufbau der äußeren Elektronenhülle der Atome verdanken wir fast ausschließlich der Spektroskopie, deren Umfang sich freilich heute weit über den ursprünglichen Wortsinn hinaus erstreckt. Mit der genauen Ausmessung der Spektren ist wenig gewonnen, das Ziel ist die Ermittlung von möglichen Energiezuständen des Atoms, von „Termen“ und „Termensystemen“. Hierzu können auch Messungen dienen, bei denen das Spektrum selbst gar nicht in Erscheinung tritt, wie Elektronenstoßversuche.

Es liegt nahe, dasselbe Rüstzeug zu benutzen, um auch in den Bau der Atomkerne einzudringen, denn wir kennen schon eine ganze Reihe verschiedenartiger Äußerungen der Atomkerne, sowohl der schweren, spontan radioaktiven, als auch der leichteren, künstlich beeinflussbaren, die es nur genau zu erforschen und auszuwerten gilt. Verschiedene Umstände, wie die große Homogenität der natürlichen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Strahlen lehren uns in der Tat, daß scharf definierte Energiezustände oder „Terme“ auch in den Kernen existieren. Damit ist grundsätzlich die Möglichkeit einer Kernspektroskopie gegeben, die allerdings mit millionenfach vergrößerten Energiemaßstäben gegenüber der Spektroskopie des sichtbaren Lichtes zu arbeiten hat, denn um sovielmal größer sind die Energiebeträge, die im Kern vorkommen, als die in der äußersten Region der Elektronenhülle. Dies bedeutet natürlich wesentliche Änderungen in der experimentellen Methodik, und zwar meist Erschwerungen. Dazu treten dann noch Intensitätsschwierigkeiten, und so steckt die Kernspektroskopie heute noch in den Anfängen. Aber die einzuschlagenden Wege zeichnen sich schon klar ab.

Was zunächst die gewöhnlichen radioaktiven Atome betrifft, so besteht nicht viel Aussicht, daß sie uns über die Grundgesetze des Kernbaus viel Aufschluß geben, weil sie die schwersten sind, daher den verwickeltsten Bau besitzen und Strahlen von meist recht unübersichtlicher Struktur aussenden.



Die leichteren Atomkerne können bekanntlich künstlich dazu gebracht werden, sich zu äußern, indem man schnell bewegte Teilchen ( $\alpha$ -Strahlen, Protonen, Deuteronen, Neutronen) oder auch kurzwelliges Licht ( $\gamma$ -Strahlen) auf sie wirken läßt. Diese Äußerung kann wieder in der Aussendung von Teilchenstrahlen (Rutherford 1919) oder  $\gamma$ -Licht (BOTHE u. BECKER 1930) oder beidem bestehen. Beide Strahlenarten bieten Hinweise auf den Bau des Kernes, sofern man weiß, welche Kernreaktion vorliegt. Dies ist freilich manchmal nicht ganz leicht festzustellen, weil viele chemisch einheitliche Substanzen aus verschiedenen Kernarten (Isotopen) zusammengesetzt sind, und weil häufig verschiedene Kernreaktionen unter denselben Bedingungen parallel ablaufen.

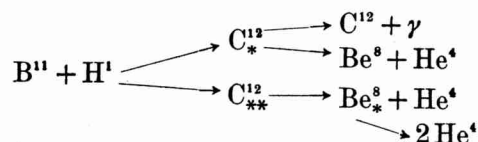
Ein sehr häufiger Typ ist die „Austauschreaktion“, bei welcher der Kern ein eingeschossenes Teilchen (z. B.  $\alpha$ -Teilchen) einfängt und dafür ein anderes Teilchen (z. B. Proton) ausstößt. In solchen Fällen haben die ausgesandten Teilchen unter definierten Versuchsbedingungen ein „Linienspektrum“, d. h. sie bestehen aus einer oder mehreren Gruppen von scharf definierter Energie, wie zuerst beim Bor (BOTHE) und Aluminium (POSE) festgestellt wurde. Dieser Erscheinung wurde die folgende Deutung gegeben. Der umgewandelte Kern kann in verschiedenen Energiezuständen zurückbleiben. Je höher der Energiegehalt des umgewandelten Kernes ist, umso weniger Energie bleibt für das ausgesandte Teilchen verfügbar. Indessen wird nachträglich der umgewandelte Kern stets in den energieärmsten, den Grundzustand übergehen, indem er die überschüssige Energie als Licht ( $\gamma$ -Strahlen) aussendet. Hieraus ergeben sich sofort Energie- und Intensitätsbeziehungen zwischen  $\gamma$ - und Teilchenstrahlen, die sich in den wenigen Fällen, welche genügend genau erforscht werden konnten, auch bestätigt haben. Auch konnte durch sogen. Koinzidenzversuche der unmittelbare experimentelle Beweis erbracht werden, daß  $\gamma$ - und Teilchenstrahlen in der zu erwartenden Weise *zeitlich* miteinander gekoppelt sind (v. BAeyer, MAIER-LEIBNITZ). Alle diese Wechselbeziehungen lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die  $\gamma$ -Strahlen (wie in der gewöhnlichen Spektroskopie) die Term-differenzen, die Teilchenstrahlen dagegen unmittelbar die Terme selbst liefern.

Man sieht, daß zwar die Spektroskopie der Teilchenstrahlen unmittelbar an den Kernbau heranführt, daß aber als notwendiges Gegenstück die direkte Spektroskopie der  $\gamma$ -Strahlen hinzutreten muß, zumal man gar nicht sicher sein kann, daß man auf jedem

der beiden Wege alle und dieselben Kernzustände erfaßt. Allerdings machen sich gerade bei der direkten  $\gamma$ -Spektroskopie besonders die schon erwähnten experimentellen Schwierigkeiten bemerkbar, die in der großen Quantenenergie der  $\gamma$ -Strahlen begründet sind. Da es keine Linsen, Spiegel, Prismen und Gitter für  $\gamma$ -Strahlen gibt, muß man schließlich wieder den Umweg über Teilchen (Elektronen) nehmen, welche durch die  $\gamma$ -Strahlen ausgelöst werden. Die Spektren, die man so erhält, sind verwaschen und intensitätsarm. Immerhin gelang es z. B. im Falle „Beryllium +  $\alpha$ -Strahlen“, an Hand solcher Messungen ein Termschema aufzustellen, welches mit dem zugehörigen Teilchen- (Neutronen-)spektrum gut zusammenstimmt. Es liegen sogar für diesen Fall schon bemerkenswerte Ansätze für eine quantitative theoretische Deutung dieses Termschemas vor, welches dem gewöhnlichen Kohlenstoff, als dem Endprodukt der Reaktion zuzuordnen ist.

Um einen anderen Reaktionstyp handelt es sich bei Beschießung von Lithium mit  $\alpha$ -Strahlen. Hier findet überhaupt keine eigentliche Umwandlung statt, sondern das vorbeifliegende  $\alpha$ -Teilchen befördert einfach den Li-Kern in einen höheren Energiezustand, aus welchem er unter  $\gamma$ -Emission wieder in den Grundzustand zurückkehrt (SCHNETZLER). Auch diese  $\gamma$ -Strahlung konnte direkt spektroskopiert werden.

Besonders aufschlußreich sind die Prozesse, die in der Anlagerung eines Teilchens an einen Atomkern bestehen. Beschießt man Bor mit Protonen zunehmender Energie, so beobachtet man, daß plötzlich bei einer Energie von 180000 e-Volt von dem Bor eine  $\gamma$ -Strahlung ausgeht, die ihrerseits die sehr hohe Quantenenergie von 14 Millionen e-Volt besitzt (GENTNER). Dies muß so gedeutet werden, daß ein Proton von 180000 e-Volt gerade resonanzartig von dem Boratomkern eingefangen werden kann unter Bildung eines hoch angeregten Kohlenstoffkernes, von dem man somit wieder einen „Term“ ermittelt hat. Nebenbei kann übrigens dieser Kern, statt einfach in den Grundzustand überzugehen, auch zerfallen in einen Helium- und einen Berylliumkern, wie das völlig parallele Auftreten von  $\alpha$ -Strahlen bestimmter Energie beweist (KIRCHNER, COCKROFT u. LEWIS). Ja es kann sogar unter denselben Versuchsbedingungen noch ein ganz anderer Prozeß eintreten, welcher zum Zerfall des ganzen Systems in drei  $\alpha$ -Teilchen führt. Das vollständige Schema dieser Vorgänge läßt sich folgendermaßen hinschreiben, wenn man mit \* Anregungszustände bezeichnet:



Dies mag als Beispiel dafür dienen, wie verwickelt solche Kernreaktionen sein können.

Handelt es sich in diesem Falle um den an sich schon länger bekannten Vorgang der „Resonanzeindringung“ eines Teilchens in den Kern, so konnte kürzlich auch der umgekehrte Fall des „Resonanzaustrittes“ durch WILHELMY nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um die Umwandlung von Stickstoff durch schnelle Neutronen, wobei  $\alpha$ -Strahlen mit vier verschiedenen Resonanzenergien auftreten, welche wiederum verschiedene Terme des betreffenden Kernes bedeuten.

Auch Neutronen können an Kerne angelagert werden, wobei ein höheres Isotop des Ausgangskernes entsteht. Diese Prozesse, die FERMI zuerst am Auftreten radioaktiver Produkte erkannte, gehen am besten mit sehr langsamen Neutronen. Auch hierbei entstehen wieder  $\gamma$ -Strahlen, die es ermöglichen, solche Prozesse durch das ganze periodische System der Elemente zu verfolgen. In diesem Falle geben die  $\gamma$ -Strahlen Aufschlüsse über die Bindungsenergie eines Neutrons und über die Dichte, mit welcher die Terme verteilt sind, allgemein über die großen Züge, welche den Aufbau der höheren Atomkerne beherrschen. Es gelang FLEISCHMANN, in dieser Richtung sehr interessante Regelmäßigkeiten aufzudecken.

Der dem letztgenannten Prozeß in gewissem Sinne entgegengesetzte besteht darin, daß man durch  $\gamma$ -Strahlen ein Neutron aus dem Kern abspaltet (Kernphotoeffekt). Solcher Fälle waren bis vor kurzem nur zwei bekannt (Deuterium und Beryllium; Chadwick), weil im allgemeinen die verfügbaren  $\gamma$ -Strahlen des Radiums und Thoriums zu weich sind, um die Ablösearbeit für das Neutron zu leisten. Kürzlich ist es aber gelungen, mittels der sehr harten  $\gamma$ -Strahlen von 17 Millionen e-Volt, die man durch Beschießen von Lithium mit Protonen erhält, eine ganze Reihe von photoelektrischen Kernumwandlungen nachzuweisen, wobei die Radioaktivität der Endprodukte als Indikator diente (BOTHE u. GENTNER). Auf diese Weise wurden z. T. neue radioaktive Atomarten aufgefunden, wobei besonders ein Punkt in unserem Zusammenhange interessant ist: Es konnte der endgültige Nachweis erbracht werden, daß auch

bei Atomkernen, ähnlich wie bei Molekeln, die Erscheinung der „Isomerie“ auftritt, d. h. es existieren Paare von Kernen, welche genau dieselben Bestandteile enthalten, aber in verschiedener Anordnung. Dabei besteht der Unterschied gegenüber dem Fall verschiedener Anregungszustände desselben Kernes darin, daß die beiden isomeren Kerne nicht ineinander übergehen, ihre Stabilität ist so groß, daß die natürlichen Lebensdauern für  $\beta$ -Zerfall (18 min und 4,2 h bei  $\text{Br}^{80}$ ) nicht davon beeinflußt werden. Mit der Erforschung solcher photoelektrischer Kernumwandlungen dürfte ein weiterer Zugang zu den Gesetzmäßigkeiten des Kernbaus gegeben sein.

Die künftige spektroskopische Erforschung der Atomkerne wird nicht so gerade Wege gehen können wie die gewöhnliche Spektroskopie. Nur durch Kombination verschiedenartigster Gedankengänge und Experimentiermethoden kann man hoffen, zum Ziele zu gelangen.

Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische  
Forschung, Heidelberg, Mai 1937.

---

## Petrographisch - lagerstättenkundliche Forschungs - Probleme.

Von

**F. K. Drescher-Kaden.**

Die Entwicklung des letzten Jahrzehnts hat in der Petrographié das Interesse auf eine Gruppe von Gesteinen gelenkt, deren Bildungsgeschichte durch die Erkennbarkeit der sie zusammensetzenden Gesteinskomponenten und ihrer Herkunft Rückschlüsse auch auf die Entstehung zahlreicher metamorpher- und Eruptivgesteinsbildungen erlaubt. Diese Gruppe der sogenannten Misch- oder Assimilationsgesteine versetzt uns damit in die Lage, exaktes Material für die Kenntnis des Stoffkreislaufs in der oberen Erdkruste zu erhalten. Durch chemische, mineralogische und gefügekundliche Untersuchungen auf breitester Basis wird eine Trennung der petrographischen Einheiten innerhalb dieser Gesteine und eine Klarstellung ihrer Genese möglich werden. Dieses an einer größeren Reihe von Einzelvorkommen verschiedenster deutscher und ausländischer Gebiete durchgeführt, soll nicht nur Rückschlüsse auf die Bildung der kristallinen Schiefer und Eruptivgesteine des Grundgebirges (einschl. der Granite) schlechthin ermöglichen, sondern auch Anhaltspunkte für das gesetzmäßige Verhalten bestimmter Elemente und Elementgruppen betreffs ihrer allgemeinen Verbreitung sowie ihrer speziellen Mobilisation oder Fixierung ergeben. Durch die Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT, VERNADSKI, die NODDACKS u. a. sind die geochemischen Gesetzmäßigkeiten des größten Teils der Elemente mit Bezug auf ihr allgemeines Verhalten bekannt geworden. Zu den künftigen Aufgaben der Forschung, besonders des Göttinger Mineralogisch-petrographischen Instituts wird es u. a. gehören, die allgemeinen geochemischen Gesetzmäßigkeiten an speziellen Einzelbeispielen ganz bestimmter petrographischer Einheiten zu klären und in den Kreis dieser Betrachtungen auch die Anhäufungen und Konzentrationen wichtiger nutzbarer Elemente einzubeziehen, wie sie in den Lagerstätten und Rohstoffvorkommen vorliegen. Es muß dabei von der Voraussetzung ausgegangen werden, daß jeder Anreicherung an einer bestimmten

Stelle der Erdkruste eine stoffliche Verarmung an einer anderen Stelle vorausgegangen ist. Wenn man natürlich auch in vielen Fällen nie zu einer Rückverfolgung des mobilisierten (und wieder konzentrierten) Stoffes bis zum Ort seiner primären Fixierung sowie zu einer vollständigen Kenntnis der hierbei herrschenden physikochemischen Zustände gelangen wird, kann auf eine eingehende Spezial-Untersuchung aller irgendwie Erfolg versprechender Vorkommen nicht verzichtet werden. Daher wird in den nächsten Jahren vor allem eine Reihe Deutscher Erzlagerstätten in ihrem geochemischen Aufbau, ihrer stofflichen Entwicklungsgeschichte sowie in ihren Beziehungen zum Nebengestein eingehend petrographisch und chemisch untersucht werden. Hierbei ist nicht nur das Verhalten der Einzelminerale des Erzkörpers in physikalischer und chemischer Beziehung von Wert, sondern auch das der umgebenden Gesteinsschichten und ihrer Einzelkomponenten, d. h. es wird versucht werden, den geochemischen Zustand der Lagerstätten im Rahmen der stofflichen Verhältnisse der angrenzenden Bereiche und ihres Gesteinsinhalts eingehender zu behandeln, als das bisher der Fall gewesen ist. Es darf erwartet werden, daß hierbei gerade für die Praxis brauchbare Ergebnisse zu erhalten sind, die u. a. in der kartographischen Darstellung der geochemischen Verhältnisse größerer Gebiete ihren Niederschlag finden sollen.

---

# Theoretische und praktische Probleme auf dem Gebiete der Reaktionskinetik.

Von

**A. Eucken.**

1. Nur auf wenigen Gebieten der Naturwissenschaften sind die Aufgaben wissenschaftlicher Forschung und der Technik so eng miteinander verknüpft wie im Bereiche der physikalischen Chemie. Es sei insbesondere erinnert an das Gebiet der Metallkunde, dessen wissenschaftliche Grundlagen in erster Linie von G. TAMMANN in Göttingen geschaffen wurden, und das für die technische Verwendung von Metallen als Werkstoffe für die mannigfaltigsten Zwecke von größter Bedeutung geworden sind. Einen technisch überaus bedeutungsvollen Zweig der physikalischen Chemie bietet auch die Elektrochemie, deren Entwicklung hinsichtlich ihrer theoretischen Grundlagen von W. NERNST während seiner Göttinger Tätigkeit entscheidend gefördert wurde. Für die rein chemische Produktion wurde die physikalische Chemie im Laufe der vergangenen Jahrzehnte zunächst bedeutungsvoll durch wissenschaftliche Arbeiten über das chemische Gleichgewicht. Die Untersuchungen waren teils experimenteller Natur (M. BODENSTEIN), teils vorwiegend theoretischer Natur; insbesondere bedeutete der von W. NERNST 1906 aufgestellte Wärmesatz einen sehr wichtigen Fortschritt, da er die Möglichkeit einer absoluten Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Daten eröffnete. Einen der bedeutsamsten praktischen Erfolge der wissenschaftlichen Arbeiten über chemische Gleichgewichte bildet die Entwicklung der Hochdruckhydrierungsverfahren zur technischen Erzeugung von Ammoniak, Methanol und Benzin. Indessen ist die theoretische und experimentelle (laboratoriumsmäßige) Untersuchung der chemischen Gleichgewichte in der letzten Zeit zu einem gewissen Abschluß gelangt, da man dieses Gebiet jetzt zum mindesten soweit beherrscht, daß man in der Lage ist, mit einiger Sicherheit diejenigen Aussagen (z. B. hinsichtlich der prinzipiellen Durchführbarkeit bestimmter chemisch-technischer Produktionsprozesse und der Wahl günstiger Bedingungen des Druckes und der Temperatur)

zu machen, welche von der chemischen Gleichgewichtslehre überhaupt erwartet werden können. Dagegen bleibt noch eine sehr wesentliche Lücke: Die chemische Gleichgewichtslehre vermag *nicht* vorauszusagen, mit welcher Geschwindigkeit eine Reaktion ablaufen wird. Und doch ist auch diese Frage technisch von allergrößter Bedeutung, denn eine chemische Großapparatur (z. B. ein Reaktionsofen) arbeitet unwirtschaftlich, wenn in ihm der an sich (auf Grund der Gleichgewichtslehre) maximal mögliche Umsatz der Ausgangsstoffe nur langsam erreicht wird. So tritt denn gegenwärtig in der physikalischen Chemie das Problem der Reaktionsgeschwindigkeit als eines der bedeutsamsten stark in den Vordergrund. Damit soll freilich keineswegs gesagt sein, daß nicht schon in früheren Jahren grundlegende Untersuchungen über reaktionskinetische Fragen ausgeführt worden seien, doch kann von einer wirklichen, sei es theoretischen, sei es praktischen Beherrschung des Gesamtgebietes der Reaktionskinetik gegenwärtig noch nicht die Rede sein.

2. Die Schwierigkeit der Behandlung reaktionskinetischer Fragen beruht darauf, daß sich für sie kein einigermaßen einfaches allgemein gültiges theoretisches Schema entwickeln läßt, wie dieses in der chemischen Gleichgewichtslehre der Fall ist. Vielmehr treten von Fall zu Fall, selbst bei chemisch ähnlichen Stoffen sehr erhebliche Unterschiede in bezug auf das reaktionskinetische Verhalten auf, deren Verständnis zwar wohl nicht prinzipiell unmöglich ist, welches aber doch eine sehr starke Berücksichtigung individueller Eigenschaften der einzelnen Molekülarten erfordert. Beispielsweise ist der Reaktionsablauf bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff durchaus anders geartet (erheblich komplizierter) als der bei der Jodwasserstoffbildung aus gasförmigem Jod und Wasserstoff. Immerhin wird die Überwindung dieser Schwierigkeiten, die abgesehen von praktischen Erfolgen vor allem auch eine genauere und mehr ins Einzelne gehende Kenntnis der Eigenschaften zahlreicher Molekülarten und ihrer Wechselwirkungen erhoffen läßt, im Laufe der Zeit durch mühevollen und langjährige Arbeit erreichbar sein. Freilich kommt es hierbei darauf an, die Gesamtaufgabe von vornherein planmäßig in Angriff zu nehmen. Vor allem erscheint es unvorteilhaft, zu frühzeitig solche technischen Reaktionen als unmittelbare Objekte wissenschaftlicher Untersuchungen zu wählen, deren Mechanismus von vornherein als recht verwickelt anzusehen ist, vielmehr empfiehlt es sich, zunächst einfachere verwandte Reaktionen auszuwählen, an diesen zu prüfen, ob und wie sich bei diesen Ergebnisse



herausschälen lassen, die als typisch und verallgemeinerungsfähig anzusehen sind, und dann erst zu den komplizierteren Fällen überzugehen.

Unglücklicherweise ist gerade eine der technisch wichtigsten Reaktionen, nämlich der für Explosionsmotoren so bedeutungsvolle *Verbrennungsprozeß von organischen Verbindungen*. (Kohlenwasserstoffen usw.) in ihrem Ablauf recht verwickelt. Zwar ist über dieses Thema bereits eine außerordentlich große Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, doch steht das bisher erzielte Ergebnis nur in einem bescheidenen Verhältnis zu der aufgewandten Arbeit, so daß „diese Prozesse sowohl bezüglich der Aufklärung ihres Chemismus, ihrer Kinetik — und noch mehr ihrer Elementarakte — in ersten Anfängen stehen“<sup>1)</sup>.

Wenn nun speziell das Problem der Kinetik der Verbrennungsprozesse organischer Körper auf hinreichend breiter Basis erneut in Angriff genommen werden soll, wozu freilich die Möglichkeiten eines einzelnen Institutes schwerlich ausreichen, so wird es zunächst erforderlich sein, im Hinblick auf die erwähnten Schwierigkeiten der Aufgabe zunächst die erforderlichen reaktionskinetischen Grundlagen einer sorgfältigen Nachprüfung zu unterwerfen. Denn gewisse Grundlagen und Grundvorstellungen über den Verbrennungsmechanismus sind nach den bisher ausgeführten Arbeiten zwar vorhanden, doch haben diese noch keineswegs zu einer einheitlichen Auffassung über den Gesamtprozeß, vor allem auch über diejenigen Einflüsse geführt, welche die Verbrennung verlangsamen (Antiklopfmittel) und welche sie beschleunigen (Katalysatoren). Nach den bisherigen Erfahrungen pflegt man anzunehmen, daß *größere organische Moleküle in den meisten Fällen unmittelbar vor ihrer Oxydation in kleinere Spaltstücke zerfallen*<sup>2)</sup>; zwar ist die Möglichkeit einer unmittelbaren Oxydation der intakten Molekeln keineswegs auszuschließen, doch scheint es, als ob dieser (wahrscheinlich relativ langsam sich abspielende) Prozeß, bei explosionsartigen Verbrennungen, wie sie in den Zylindern der Automobil- und Flugzeugmotore auftreten, nur von untergeordneter Bedeutung sei. Auf alle Fälle wird es daher zweckmäßig sein, zunächst den *Mechanismus des Zerfalls organischer Molekeln*, der bei höheren Temperaturen stets eintritt, auch wenn sich keine Verbrennung der entstandenen

1) W. FRANKENBURGER, *Katalytische Umsetzungen*, Leipzig 1937, S. 110.

2) Vgl. hierzu insbesondere PEASE, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1839 (1929); **56**, 2034 (1934).

Spaltprodukte anschließt, einer möglichst eingehenden und vielseitigen Untersuchung zu unterwerfen. Übrigens bietet der thermische Zerfall größerer organischer Molekeln auch als solcher insofern unmittelbares technisches Interesse, als in neuerer Zeit die *Herstellung leichter Benzine aus schweren Kohlenwasserstoffen durch „Krackung“*, d. h. durch kurze Erwärmung auf hohe Temperatur von erheblicher Bedeutung geworden ist.

3. Bei einer einigermaßen umfassenden *Untersuchung des thermischen Zerfalls organischer Stoffe* beginnt man selbstverständlich zweckmäßig mit relativ kleinen und einfach gebauten Molekeln. Ein besonders einfaches Beispiel bildet das Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), aus dem beim Zerfall als Endprodukt molekularer Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Kohlenoxyd ( $\text{CO}$ ) entstehen<sup>3)</sup>. Für den Zerfallsmechanismus bestehen hier nur zwei Möglichkeiten: a) Die beiden H-Atome treten untereinander in Wechselwirkung und vereinigen sich miteinander; gleichzeitig wird die Bindung zwischen ihnen und dem C-Atom zunächst gelockert und bald darauf völlig gelöst; der molekulare Wasserstoff bildet sich hiernach somit in einer Stufe. b) Es wird zunächst von einer Formaldehydmolekel ein einzelnes H-Atom abgespalten; dieses trifft auf eine zweite Formaldehydmolekel und bildet mit ihr molekularen Wasserstoff, während zunächst das Radikal  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$  zurückbleibt. Dieses ist aber außerordentlich unbeständig und zerfällt daher bald in Kohlenoxyd und ein weiteres H-Atom. Nunmehr kann dieses eine dritte Formaldehydmolekel zum Zerfall bringen, wobei sich wiederum ein H-Atom bildet usw. Das Spiel dieses „Kettenmechanismus“ setzt sich solange fort, bis zufällig zwei H-Atome zusammentreffen und sich unter Bildung von  $\text{H}_2$  miteinander vereinigen. Zwar erfordert die Abtrennung des ersten H-Atoms einen relativ hohen Energiebetrag (etwa 92 kcal) und kann daher nur relativ selten eintreten, dennoch kann der Gesamtprozeß einen ansehnlichen Umsatz zur Folge haben, da ja die einmalige Abtrennung eines H-Atoms den Zerfall einer großen Anzahl von Formaldehydmolekeln nach sich zieht<sup>4)</sup>.

3) Freilich wird gerade in diesem Falle das durch die unmittelbare Beobachtung sich ergebende Gesamtbild des Zerfalls durch andere Effekte noch etwas gestört, vor allem dadurch, daß ein Teil der Formaldehydmolekeln sich polymerisiert.

4) Die Erklärung von Zerfallsreaktionen durch einen Kettenmechanismus rührt von F. O. RICE her (Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1959 (1931); **55**, 3055 (1933)) und wurde von diesem Forscher gemeinsam mit K. F. HERZFELD (Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 284 (1934)) eingehend zu begründen versucht.

Eine Entscheidung zwischen den beiden geschilderten Möglichkeiten können nun Versuche bringen, durch welche festgestellt wird, ob während des Reaktionsablaufes wirklich freie H-Atome auftreten oder nicht. Derartige Bestimmungen freier H-Atome, deren Konzentration selbstverständlich nur sehr gering sein kann, ist nach GEIB und HARTECK möglich, wenn man der Reaktionsmischung Parawasserstoff beimischt. Dieser hat das Bestreben, sich größtenteils in Orthowasserstoff zu verwandeln, doch geht die Umwandlung nur vor sich, wenn H-Atome anwesend sind, und zwar ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der jeweiligen H-Konzentration unmittelbar proportional. Infolgedessen kann die Umwandlungsgeschwindigkeit des zugesetzten Parawasserstoffs unmittelbar als Indikator für die Zahl der anwesenden H-Atome benutzt werden.

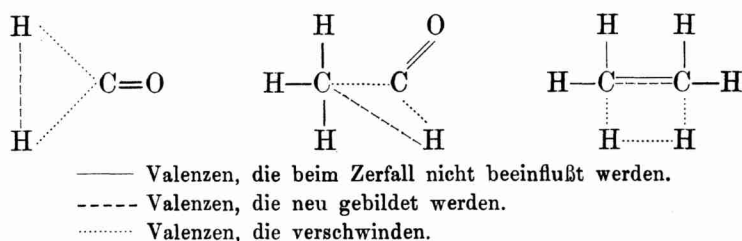
Die zur Entscheidung zwischen den Möglichkeiten a) und b) mittels der Parawasserstoffmethode angestellten Versuche ergaben eindeutig, daß beim langsamen Zerfall des Formaldehyds *keine* H-Atome in merklicher Menge auftreten, daß also der von RICE und HERZFELD vorgeschlagene Kettenmechanismus — wenigstens im Gebiete relativ tiefer Temperaturen, wo der gesamte Zerfall langsam vor sich geht — keine merkliche Rolle spielt (1). Der Zerfall erfolgt danach unmittelbar in H<sub>2</sub>-Molekeln und CO. Die Ausdehnung dieser Untersuchung auf eine Reihe weiterer Zerfallsreaktionen [(4) bis (7)] führte zu dem Ergebnis, daß auch in den meisten anderen Fällen die unmittelbare Abspaltung von Molekeln zum mindesten überwiegt, solange man sich auf Temperaturgebiete beschränkt, in denen der Gesamtzerfall langsam (noch nicht explosionsartig) vor sich geht<sup>5) 6)</sup>. Beispielsweise hat man anzunehmen, daß die Dehydrierung des Äthans (unter Bildung von Äthylen) in

---

5) Freilich muß man in vielen Fällen vom Standpunkte der RICE-HERZFELD-schen Auffassung annehmen, daß nicht H-Atome, sondern CH<sub>3</sub>-Radikale die sog. „Kettenträger“ bilden. Der Nachweis dieser Radikale gelingt, wie eingehende diesbezügliche Untersuchungen [(5 b) und (7)] lehren, gleichfalls, wenn auch indirekt mittels der Parawasserstoffmethode, doch erfordert die numerische Auswertung in diesen Fällen noch Voraussetzungen, die z. T. noch einer experimentellen Sicherstellung bedürfen. Einen Beitrag zu dieser Frage liefert die Untersuchung (9).

6) Bisher konnte (auch bei niedrigen Temperaturen) das Überwiegen eines Kettenmechanismus nur beim Zerfall des Dioxans (10) und des Dimethyläthers (HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. A 159, 192 (1937) sichergestellt werden. In einigen Fällen läßt sich zwar die primäre Bildung von Radikalen nachweisen, ohne daß es jedoch zur Ausbildung von Ketten kommt; ein Beispiel hierfür bietet der thermische und photochemische Azomethanzerfall (3).

der Weise vor sich geht, daß zwei (verschiedenen Methylradikalen angehörenden) H-Atome noch während sie an die C-Atome gebunden sind, in Wechselwirkung miteinander treten und sich dann unter gleichzeitiger Lösung der Bindungen mit den C-Atomen vereinigen, während sich zwischen den C-C-Atomen gleichzeitig eine Doppelbindung ausbildet. Beim Acetaldehyd, aus dem beim langsamen thermischen Zerfall Methan und Kohlenoxyd entsteht, hat man anzunehmen, daß das H-Atom der Carbonylgruppe zunächst mit dem Kohlenstoff des Methylradikals in Verbindung tritt. Das Zerfallsschema der drei voranstehend besprochenen Beispiele möge durch folgende Figur veranschaulicht werden;



4. Zu einem vollständigen Verständnis eines Reaktionsmechanismus genügt nun keineswegs die genaue Festlegung der rein chemischen (stofflichen) Einzelvorgänge, vielmehr ist von nahezu gleicher Bedeutung auch die Frage nach dem *Energiebedarf sowohl des Gesamtprozesses, wie auch der Teilvorgänge*<sup>7)</sup>. Führen die (freilich zuweilen auch nur indirekt oder durch Abschätzung zu gewinnenden) Angaben über den Energiebedarf der Einzelvorgänge zu Widersprüchen, so ist das angenommene stoffliche Reaktionsschema offenbar unrichtig.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun in vielen Fällen der *Energiebedarf der ersten Reaktionsstufe*, da oft die Folgereaktionen (wenn solche überhaupt vorhanden sind) sogar unter Energieabgabe, also spontan, ablaufen<sup>8)</sup>. In der Regel ist der fragliche Energiebedarf nicht unbeträchtlich im Vergleich zur mittleren Wärmeenergie der Molekeln, und es entsteht daher die Frage, woher die

7) Dabei ist unter „Energiebedarf“ im allgemeine die sog. „Aktivierungswärme“ zu verstehen, die sich in der Regel (z. B. für den Gesamtprozeß) aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermitteln läßt.

8) Beispielsweise zerfällt das Stickoxydul ( $N_2O$ ) zweifellos primär in Stickstoffmolekeln ( $N_2$ ) und Sauerstoffatome. Letztere vereinigen sich dann aber spontan mit einer Wärmetönung von 117 kcal pro Mol. Beim Zerfall der in Fig. 1 dargestellten Molekeln existiert überhaupt nur eine Reaktionsstufe.

zerfallenden Molekeln den erforderlichen Energiebetrag beziehen. Zu einer Antwort gelangt man durch eines der wichtigsten Gesetze der kinetischen Gastheorie, das MAXWELL'sche Geschwindigkeits- oder Energieverteilungsgesetz, nach welchem die gesamte thermische Energie eines Gases keineswegs gleichmäßig auf die einzelnen Molekeln verteilt ist, welches vielmehr aussagt, daß stets einer gewissen, wenn auch vielleicht nur sehr kleinen, Anzahl von Molekeln kurze Zeit hindurch abnorm hohe Energiewerte zukommen. Diese wenigen energiereichen Molekeln kommen somit für einen Zerfall nur in Frage. Betrachtet man den gesamten Vorgang etwas näher, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß die Energie zunächst in einer Molekel (durch Zusammenstöße mit anderen Molekeln) bis zu einem gewissen (der Aktivierungswärme entsprechenden) Betrage angehäuft werden muß, dann verweilt sie eine kurze Zeit in diesem Zustand und kann während desselben zerfallen. Bleibt der Zerfall aus, so hat man damit zu rechnen, daß bei späteren Zusammenstößen mit anderen Molekeln die angehäuften Energie wieder zum mindesten teilweise abgegeben wird, und daß damit die Molekel ihre Reaktionsfähigkeit verliert. Der Gesamtprozeß setzt sich somit aus zwei Stufen zusammen: a) der Energieanhäufung, b) dem eigentlichen Zerfall der energiereichen Molekeln. Daher ist es einleuchtend, daß der Gesamtprozeß relativ langsam erfolgen muß, wenn die Energieanhäufung irgendwie gehemmt wird, etwa dadurch, daß man das Gas stark verdünnt und auf diese Weise die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekeln herabsetzt. Unter Umständen ist daher für die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion überhaupt nicht die spontane (von der Anwesenheit sonstiger Molekeln unabhängige) Zerfallswahrscheinlichkeit der energiereichen Molekeln, also eine durchaus chemische Eigenschaft derselben, maßgebend, sondern der rein physikalische Prozeß der Energieanreicherung durch Zusammenstöße mit anderen Molekeln.

Auf diese Weise wird für die chemische Reaktionskinetik das *Problem der Energieübertragung von einer Molekel zu einer anderen* von Bedeutung. Da unsere Kenntnisse über dieses bis vor kurzem durchaus unzureichend waren, entstand die Aufgabe, diese Lücke durch entsprechende Untersuchungen auszufüllen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Messung der Schallgeschwindigkeit in Gasen und Gasmischungen bei hohen Frequenzen, d. h. bei Verwendung von Ultraschallwellen. Es zeigt sich nämlich, daß in diesem Gebiet die Schallgeschwindigkeit (im Gegensatz zu ihrem Verhalten im hörbaren Gebiet) innerhalb gewisser Bereiche von der Frequenz

abhängig wird. Dieser Effekt rührt nun daher, daß die Molekeln in bezug auf ihre Schwingungsenergie den adiabatischen Temperaturschwankungen, welche die Schallwellen in dem Gase erzeugen, nur um so unvollständiger zu folgen vermögen, je rascher die Frequenz dieser Schwankungen ist. Das ganze in Frage kommende Erscheinungsgebiet ist sowohl theoretisch wie experimentell vielfach und mit gutem Erfolge bearbeitet worden, sodaß man bereits in einer Reihe von Fällen aus quantitativen Beobachtungen über die Veränderlichkeit der Schallgeschwindigkeit mit der Schallfrequenz berechnen konnte, wieviel Stöße eine Molekel durch andere Molekeln erleiden muß, damit sie ein Energiequant der Schwingung aufnimmt oder abgibt. Die bisher erhaltenen zahlenmäßigen Ergebnisse, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann [(vgl. hierzu (11) (12) (14)], sind in mancher Hinsicht bemerkenswert und überraschend. Z. B. muß ein Kohlendioxidmolekel bei Zimmertemperatur etwa eine Million Zusammenstöße mit anderen (unangeregten) Kohlendioxidmolekeln erleiden, ehe es einmal genügend Energie aufnimmt, um in den ersten Schwingungszustand versetzt zu werden.

Merkwürdigerweise wird diese Zahl aber etwa 1000-mal kleiner, wenn man die  $\text{CO}_2$ -Molekeln mit Wasserdampfmolekeln zusammenstoßen läßt. Hier tritt also ein ausgesprochen individuelles Verhalten einzelner Molekülarten deutlich zu Tage.

Freilich ist es sehr wahrscheinlich, daß bei der Anhäufung von Schwingungsenergie vor dem chemischen Zerfall nicht nur Translationsenergie auf eine bestimmte Molekel übertragen wird, sondern gleichzeitig auch Schwingungsenergie [näheres hierüber in (13)]. Leider liefern die Schallgeschwindigkeitsmessungen unmittelbare Aussagen nur über den Übergang von Translationsenergie in Schwingungsenergie und umgekehrt, immerhin lassen sich, wie eine neuere Untersuchung lehrt (14), wenigstens indirekt aus derartigen Beobachtungen einige Angaben über die Übertragung von Schwingungsenergie von Molekül zu Molekül gewinnen.

5. Die im Vorangehenden geschilderten Untersuchungen, die eine Aufklärung des molekularen Reaktionsmechanismus zum Ziele haben, würden — ihre erfolgreiche Durchführung vorausgesetzt — zunächst zu einer vorwiegend theoretischen Beherrschung dieser Vorgänge führen. Zwar wird sich hieraus in einer Reihe von Fällen unmittelbar die Möglichkeit ergeben, die Leistungsfähigkeit technischer Apparaturen zu erhöhen; in anderen Fällen ist aber die Übertragung irgendwelcher theoretisch oder laboratoriumsmäßig

gewonnener Erkenntnisse auf technische Großapparaturen keineswegs selbstverständlich, da bei letzteren häufig noch Effekte wirksam sind, die bei Messungen an Laboratoriumsapparaturen keine wesentliche Rolle spielen.

Hier klafft somit noch eine fühlbare Lücke zwischen Laboratoriumsexperiment und Großapparatur, die in der Praxis meist dadurch überbrückt zu werden pflegt, daß man die Versuchsapparaturen nach und nach vergrößert. Aber offenbar ist ein derartiges Vorgehen sehr unrationell (sowohl zeitraubend als auch kostspielig), und es erscheint daher die Frage berechtigt, ob man nicht einen erheblich kürzeren Weg einschlagen kann, indem man diejenigen Einflüsse *rechnerisch* zu ermitteln versucht, welche gewisse Unterschiede zwischen der Arbeitsweise chemischer Großapparaturen und Laboratoriumsapparaturen bedingen. Faßt man speziell die für zahlreiche chemische Produktionszweige wichtigen Kontaktöfen ins Auge, so sind bei diesen nicht allein der eigentliche chemische Prozeß, sondern auch die Strömungsverhältnisse, vor allem auch die Bedingungen für die Ableitung der entwickelten Reaktionswärme sorgfältig zu berücksichtigen, wenn man zu einer leistungsfähigen Konstruktion gelangen will.

Merkwürdigerweise wurde erst vor kurzem ein einigermaßen umfassender Versuch gemacht, diese Aufgabe der Berechnung sämtlicher für die Leistung von Kontaktöfen wirksamen Einflüsse einer Lösung zuzuführen (15) und (16); freilich wird man die bisher erhaltenen Ergebnisse teilweise noch als provisorisch ansehen müssen, da zur Durchführung der Berechnungen vereinfachende (vielleicht z. T. nicht ganz willkürfreie) Annahmen unvermeidlich waren. Eine wesentliche Klärung ließe sich erreichen, wenn die Ergebnisse der Berechnungen mit den an *technischen* Kontaktöfen angestellten Beobachtungen unmittelbar verglichen werden könnten, doch pflegen letztere der Öffentlichkeit nicht zugänglich gemacht zu werden. Es bleibt unter diesen Umständen nichts übrig, als zu versuchen, diese Lücke gleichfalls durch Laboratoriumsversuche wenigstens teilweise auszufüllen. Wenn auch bei diesen selbstverständlich bei weitem nicht die Dimensionen der technischen Apparaturen erreicht werden können, so läßt sich doch, wie aus einer neueren diesbezüglichen Experimentalarbeit (17) hervorgeht, durch systematisches Variieren der Versuchsbedingungen ein ungefähres Urteil darüber gewinnen, ob und wie weit die oben erwähnten Berechnungen zutreffend sind und wie weit sie einer Ergänzung bedürfen.



Im Augenblick befindet sich somit die Aufgabe, den zweckmäßigsten Bau von Kontaktöfen und ähnlicher Apparaturen vor auszurechnen, noch in ihren Anfängen; es ist aber zu hoffen, daß durch weitere Untersuchungen schließlich ein befriedigendes und für die Technik wertvolles Endergebnis erreicht werden wird.

**Neuere reaktionskinetische Untersuchungen aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.**

a) *Reine Reaktionskinetik und Photochemie.*

- (1) F. PATAT u. H. SACHSSE. Der Primärprozeß beim thermischen Zerfall von Formaldehyd und Ameisensäure. Gött. Nachr. Math.-phys. Klasse, Fachgr. III. N. F. Bd. 1, S. 41—48 (1935).
- (2) H. GUTSCHMIDT u. K. CLUSIUS. Über kritische Explosionsgrenzen bei der Oxydation von Kohlenoxysulfid und Monosilan. Ztschr. f. phys. Chem. B 30, 265 (1935).
- (3) F. PATAT. Der Primärprozeß des photochemischen und thermischen Zerfalls von Azomethan.
  - a) Naturwissenschaften 23, 801 (1935).
  - b) Gött. Nachr. II N. F. Bd. 2, S. 77—90 (1936).
- (4) H. SACHSSE.
  - a) Der thermische Zerfall des Aethans I. Die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls in  $2\text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2$ . Z. f. phys. Chemie B 31, 79—86 (1936).
  - b) Der thermische Zerfall des Aethans II. Stoßausbeute bei der Aktivierung und mittlere Lebensdauer im aktivierten Zustand. Z. f. phys. Chemie B 31, 87—104 (1936).
- (5) F. PATAT u. H. SACHSSE.
  - a) Der thermische Zerfall von Acetaldehyd und Propionaldehyd. Naturwissenschaften 23, 247 (1935).
  - b) Über das Auftreten von Radikalen beim thermischen Zerfall organischer Moleküle. Z. f. phys. Chemie B 31, 105—124 (1936).
- (6) F. PATAT. Homogene monomolekulare Zerfallsreaktionen von Gasen I u. II. Z. f. Elektrochemie Bd. 42, 85—97; 265—276 (1936).
- (7) F. PATAT.
  - a) Über das Auftreten von Radikalen beim Zerfall von Molekülen und die Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ . Naturw. 24, 62/63 (1936).
  - b) Die Größe der Radikalkonzentrationen beim homogenen thermischen Zerfall organischer Moleküle.
    - I. Die Berechnung der mit Hilfe der Parawasserstoffmethode gefundenen Radikalkonzentrationen und die Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ . Z. f. phys. Chem. B 32, 274—293 (1936).
    - II. Die Radikalkonzentrationen beim Zerfall von Dimethylether und Propan und die Diskussion des gesamten Versuchsmaterials. Z. f. phys. Chem. B 32, 294—304 (1936).



- (8) A. EUCKEN u. F. PATAT. Die Temperaturabhängigkeit der photochemischen Ozonbildung. *Ztschr. f. phys. Chem. B* **33**, 459—474 (1936).
- (9) L. KÜCHLER. Die Quantenausbeute des photochemischen Azomethanzerfalls und die Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ . Erscheint demnächst in den *Nachr. d. Gött. Ges. d. Wissensch.*
- (10) L. KÜCHLER u. J. D. LAMBERT. Der thermische Zerfall des Dioxans. *Ztschr. f. phys. Chem. B* **36** (1937).

b) *Stoßanregung.*

- (11) A. EUCKEN u. R. BECKER. Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen auf Grund von Schalldispersionsmessungen.
  - I. Versuchsmethodik und Auswertung bei exakten Messungen der Schallgeschwindigkeit im Ultraschallgebiet. *Z. f. phys. Chem. B* **27**, 219—234 (1934).
  - II. Die Schalldispersion bei verschiedenen Temperaturen in Chlor und Kohlendioxyd (rein und mit Fremdgaszusätzen). *Z. f. phys. Chem. B* **27**, 235—262 (1934).
- (12) A. EUCKEN u. H. JAACKS. Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen usw. III. Messungen am Stickoxydul. *Z. f. phys. Chem. B* **30**, 85—112 (1935).
- (13) F. PATAT u. E. BARTHOLOMÉ. Über die direkte Übertragung von Schwingungsenergie zwischen Gasmolekülen beim Stoß. *Z. f. phys. Chem. B* **32**, 396—406 (1936).
- (14) A. EUCKEN u. E. NÜMANN. Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen usw. IV. *Z. f. phys. Chem. B* **36** (1937).

c) *Technische Reaktionskinetik.*

- (15) G. DAMKÖHLER. Einflüsse der Strömung, Diffusion und des Wärmeüberganges auf die Leistung von Reaktionsöfen.
    - I. Allgemeine Gesichtspunkte für die Übertragung eines chemischen Prozesses aus dem Kleinen ins Große. *Z. f. Elektrochem.* **42**, 846 (1936).
    - II. Die isotherme raumbeständige homogene Reaktion erster Ordnung. *Zschr. f. Elektrochem.* **43**, 1—8 (1937).
    - III. Zur Frage der maximalen Übertemperatur in einem rohrförmigen Kontaktofen bei exothermen Reaktionen. *Z. f. Elektrochem.* **43**, 8—13 (1937).
  - (16) G. DAMKÖHLER. Einfluß von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei technischen Reaktionen. Sonderabdruck aus dem Werk „Der Chemieingenieur“, Bd. III, 1 (Leipzig 1937).
  - (17) G. DAMKÖHLER u. G. DELKER. Über den Temperaturverlauf im Kontaktofen bei der katalytischen Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  am Kupferoxydkatalysator; erscheint demnächst.
-

## Zur Heilung von nahtverletzten Schädeln.

Von

Gg. B. Gruber.

Wenn man in einschlägigen Handbüchern Angaben über die Wiederherstellung nach Schädelgrundbrüchen sucht, findet man wohl in klinischer Beziehung allerlei; aber kümmerlich ist die Ausbeute über den anatomischen Heilungseffekt. Ich empfand dies peinlich vor langer Zeit, als ich zur Abgabe eines Gutachtens aufgerufen war, dem eine sehr strittige Angelegenheit zugrundelag: Es handelte sich darum, ob ein Mensch viele Wochen nach einem Schädeltraume, etwa infolge (vermuteten) Knochenbruches durch die Sehnervenkanäle langsam erblindete, weil vielleicht eine übermäßige Knochenneubildung bei der Heilung der verletzten Schädelbasis die Sehnerven zur Atrophie zwang. In jenem Fall traf diese Vermutung nicht zu. Ich suchte seitdem — d. h. seit 25 Jahren — nach Beispielen geheilter Schädelgrundbrüche mit auffallender Kallusentwicklung in allen mir zugänglichen Sammlungen der anatomischen und pathologischen Institute, ohne entsprechende Belegstücke zu finden. Das hat offenbar seinen Grund in der an Knochen-schwielern armen Art und Weise solcher Vorkommnisse zu heilen. Denn in einem aus der Feder von A. LAUCHE stammenden zusammenfassenden Kapitel über die Knochenbruchbildung, das allerjüngstens<sup>1)</sup> erschienen ist und das sich durch sehr gründliche Untersuchungen und Darstellung auszeichnet, lesen wir zu der vorhin gekennzeichneten Frage nur einen einzigen Satz, nämlich: „*Schädelbasisbrüche* und *Nahtsprengungen* der Schädelknochen heilen meist nur bindegewebig aus; trotzdem ist das Ergebnis gut, da auch die bindegewebige Narbe den hier in Frage kommenden Beanspruchungen gerecht wird“.

Diese knappe Aussage LAUCHE's bestätigt also das Fehlen von Beobachtungen stärkerer Kallusbildungen für Schädelgrundbrüche; andererseits veranlaßt sie mich aber zur Mitteilung zweier Einzel-

---

1) LAUCHE, A. Zusammenhangstrennungen der Knochen. LUBARSCHE und HENKE, Hdb. d. spez. Pathol. und Histol. 9. Bd. 3. Teil, S. 204; 1937.

beobachtungen, die gerade im Rahmen der *Nahtverletzungen von Schädeldächern* bemerkenswert sind:

Die erste Beobachtung die GENAU in einer Göttinger zahnärztlichen Dissertation erwähnt hat, betrifft die abgesägte Schädelkalotte eines Menschen, über dessen Schicksal wir nichts wissen (P. I. Göttingen, Sammlungsstück M. O. 528). Wie die Abbildungen 1 und 2 zeigen, handelt es sich hier um späte Folgen einer viel-

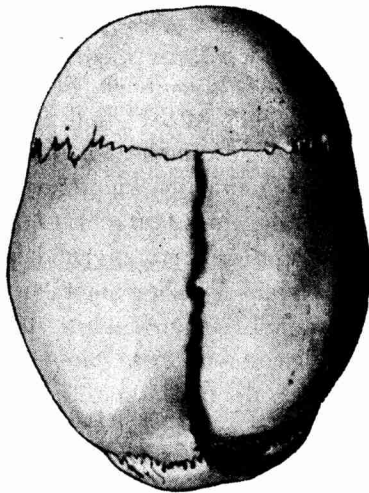


Abb. 1.

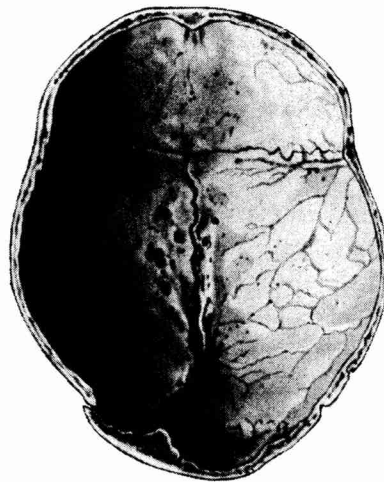


Abb. 2.

Abb. 1 u. 2. Außen- u. Innenansicht eines Schädeldachs nach verheilter Nahtsprengung mit bleibender Beeinträchtigung des Wachstums der r. Hälfte der Hinterhauptsschuppe. (P. J. Göttingen. M. O. 528).

leicht in früher Kindheit erlebten Nahtsprengung. Im Verlauf der Heilung jenes Schadens kam es zu bleibenden Unregelmäßigkeiten; es greift in der Pfeilnaht das linke Scheitelbein über das rechte etwas hinweg, wobei die Naht fest und weitgehend verknöchert erscheint. Im Bereich der Kranznaht ist auf der rechten Seite das rechte Scheitelbein etwas eingesenkt gegenüber sehr erhabenen frontalen Zähnelungen der Naht, die in ihren Anteilen aber ebenfalls sehr fest ineinander greift und weitestgehend verknöchert, wenn auch nicht verstrichen erscheint. Sehr auffällig ist die exzentrische Protrusion der Hinterhauptsschuppe, die im Lambdanahtverlauf mit dem lk. Scheitelbein sehr innig knöchern verbunden ist, während der rechte Lambdaschenkel etwas klafft; hier hatte in der Tat Bindegewebe als weiche Narbenmasse die Folgen einer ehemaligen Nahtsprengung überbrückt. Man sieht (Abb. 1) indes, wie eine feine, gezähnte Kallusbildung am Rand des rechten

Scheitelbeins gegen die Hinterhauptsschuppe hin sich aufgeworfen hat; sie bildete offenbar den Ansatz für die Bindegewebsnarbe in diesem Teil der Lambdanaht. — Besonders interessant ist aber der innere Anblick des Schädeldaches. Er beweist, daß zwar der mechanischen Beanspruchung die fragliche Vernarbung genügt haben mag, nicht aber der gesamtbiologischen; denn die Schädigung der Nahtstelle, die zugleich eine Wachstumslinie des Schädels darstellt, führte nicht zu so vollständiger Wiederherstellung, daß auf der rechten Schädelrückseite die Größen — und Flächenzunahme des Schädels mit jener der lk. hätte Schritt halten können. Dadurch wurde die rechte Hälfte der Okzipitalschuppe stark benachteiligt, sie blieb gegenüber deren lk. Hälfte zurück, der Hirnschädel mußte sich so schief auswachsen (Abb. 3).

Ist schon am Schädel der eben genannten Beobachtung eine geringe Kallusbildung unverkennbar, so trifft das in anderer höchst eigenartiger Weise zu für den Fall einer unter K. m. 51 in der Sammlung des Innsbrucker patholog. Institutes aufbewahrten Schädelhaube eines 38 jährigen Mannes aus Pergine, der an Anfällen epileptischer Tobsucht gelitten und sich dabei offenbar im Bereich der Kranznaht lange Zeit vor seinem Tode verletzt hatte. Es handelte sich um eine perforierende Verletzung, wohl entsprechend einem

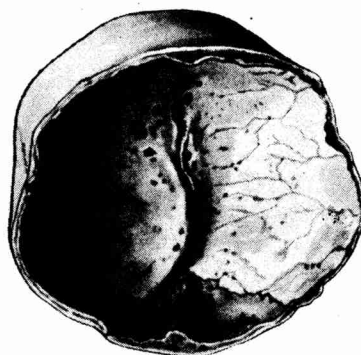


Abb. 3. Blick auf die asymmetrischen Verhältnisse der Hinterhauptsschuppe an der inneren Glstafel.  
(P. f. Göttingen, M. O. 528.)

umschriebenen komplizierten Bruch in der lk. Hälfte der Sutura coronalis. In der Folge kam es in den unmittelbaren Grenzpartien der lk. Kranznahtälfte bis hinüber zum r. Anteil dieser Sutura zu einer wahrscheinlich unter dem Einfluß entzündlicher Komplikation entstandenen beträchtlichen Verdickung und Aufwölbung der Randgebiete des Stirnbeins und der Scheitelbeine; ja diese plumpe Gestaltung der Nahtgrenzen erstreckte sich auch noch auf eine Strecke der Pfeilnaht und der sie berührenden Randlinien der Scheitelbeine fort. Röntgenbilder ließen im Nahtbereich der Schädelkalotte nichts ungewöhnliches erkennen außer einer nun zu schildernden spaltartigen Perforationsstelle von etwa 1 cm Breite und 2 mm Weite, die sich in der lk. Hälfte der Kranznaht rund 2 cm von der Einmündung der Sutura sagittalis vorfand. (Abb. 4). Diese Spalt-

bildung war am trockenen Schädelpräparat als solche kaum zu erkennen, weil an der Innenseite, ausgehend von der inneren Glas-  
tafel der Schädelhaube ein sehr flaches, aber unregelmäßiges Kallus-  
Osteophyt gebildet war, das entlang der entsprechenden Kranz-  
nahtstrecke ziemlich weit seitlich reichte und den fraglichen Spalt  
flankierte oder deckte (Abb. 5) Unterhalb dieser Stelle scheint (einer

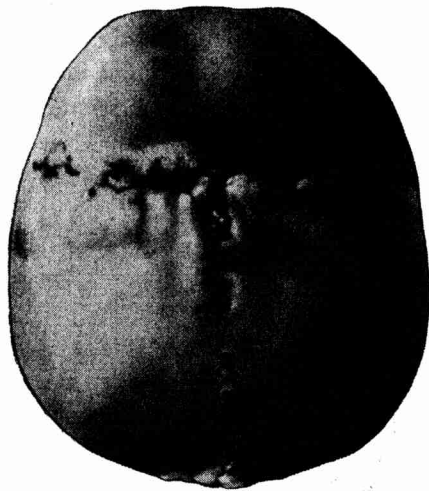


Abb. 4.

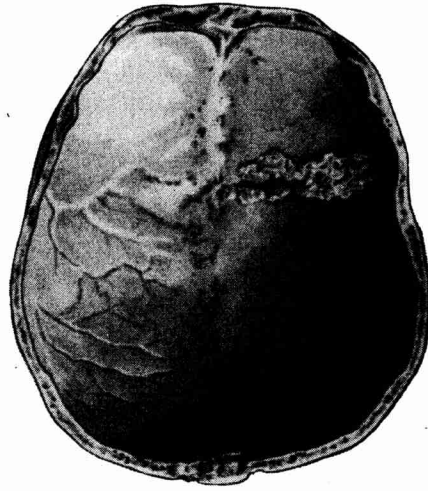


Abb. 5.

Abb. 4 u. 5. Außen- und Innenansicht eines Schädeldachs mit wahrscheinlich perforierender Verletzung (kompliziertem Bruch?) in der lk. Hälfte der Kronennaht. (P. J. Innsbruck. K.m. 51.)

schwer zu entziffernden Legende des Sammlungspräparates nach) eine erweichte Partie des Stirnbeins gefunden worden zu sein. Alles in allem verweist dieser Befund auf Folgen eines Schädeltraumas, sei es durch Fall gegen einen kantigen Gegenstand oder durch Schlag mit einem scharfkantigen Werkzeug gegen den Schädel. Die Verletzung muß zu einer Zeit erfolgt sein, in der das Schädelwachstum bereits abgelaufen war; immerhin wirkte sich das Regenerationsvermögen des verletzten, an und für sich dick-knochigen Schädelgehäuses durch die plumpe Randwulstung der Tabula externa in nächster Nachbarschaft des Nahtdefektes aus, wobei, wie schon bemerkt wurde, eine längere Zeit bestehende, entzündliche Erschwerung der Heilungsverhältnisse diese eigenartige Überschußbildung begünstigt haben dürfte<sup>1)</sup>. —

1) Herrn Prof. LANG, dem Vorstand d. patholog. anatom. Institutes Innsbruck, danke ich für die Erlaubnis, diese Beobachtung hier auszuwerten und mitzuteilen.

## Blüte und Blüten als Gegenstand neuerer physiologischer Untersuchungen.

Von

R. Harder.

Die Blüte hat von jeher als markantester Teil des Pflanzenkörpers im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses gestanden. Zahllose Fragen systematischer, entwicklungsgeschichtlicher und physiologischer Art sind an ihr beantwortet worden, ebenso zahlreiche harren noch der Lösung. Auch bei der Herausarbeitung der Vererbungsgesetze haben seit Gregor Mendel die Blüten eine hervorragende Rolle gespielt. Form und besonders Farbe der Blüte sind vor allem die Kriterien, auf denen die Formulierung der Vererbungsgesetze beruht. Bei ihrem Studium ist es von größter Wichtigkeit zu wissen, daß bei manchen Pflanzen *Färbung und Musterung der Blüten* nicht in einfacher Weise vom Genbestand abhängen, sondern weitgehend durch Außenfaktoren beeinflußbar sind.

Gewisse Dahlien, manche Primeln, die Gauklerblume, die meisten Petunien und verschiedene andere Objekte gehören hierher. Solche Pflanzen können nicht nur verschieden gefärbte, z. B. weiße und blaue (Petunia) oder gelbe und rote (Dahlia) Blüten am gleichen Individuum tragen, sondern auch die Musterung der Blüten kann sehr verschiedenartig ausfallen. So kann z. B. bei Petunia die ganze Blüte in all ihren Teilen einheitlich gefärbt sein, oder sie

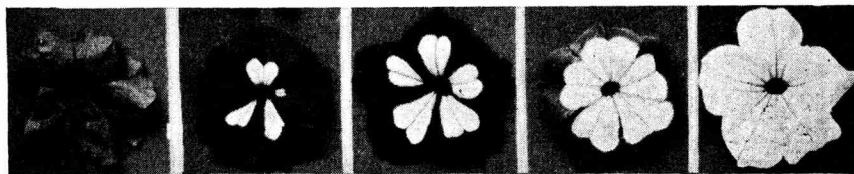


Abb. 1. Verschiedene Ausbildung des Strahlenmusters bei Petunia.  
Alle Blüten von der gleichen Pflanze.

kann ein sternförmiges Scheckungsmuster zur Schau tragen, das im einzelnen wieder sehr verschiedenartig gestaltet sein kann (Abb. 1). Während es sich bei Petunia um die verschiedenartigsten

Abwandlungen eines strahlenförmigen Musters handelt, treten bei der Gauklerblume (*Mimulus*) die mannigfachsten Veränderungen einer Tupfenscheckung auf (Abb. 2). Von einigen dieser Objekte, so der chinesischen Primel, weiß man zwar schon seit längerer



Abb. 2. Verschieden starke Tüpfelung bei *Mimulus*.

Zeit, daß die Temperatur entscheidend für die Färbung der Blüte ist — diese Primeln blühen bei normaler Temperatur rot, bei hoher aber weiß — über die Zusammenhänge für das Zustandekommen der großen Variabilität bei den meisten anderen Objekten wußte man aber bis vor kurzem wenig oder nichts. Erst durch die seit einigen Jahren in Göttingen durchgeführten Untersuchungen (HARDER, 1934, SCHRÖDER, 1934, HARDER u. DÖRING, 1935, HARDER u. MARHEINEKE, 1935, MARHEINEKE, 1936) ist man zu der Erkenntnis gelangt, daß in allen Fällen die Temperatur oder das Licht, meistens beide gleichzeitig, in verwickeltem Zusammenwirken die verschiedene Färbung und Musterung der Blüten bedingen. Dabei hat sich ergeben, daß für fast jedes Objekt besondere Gesetze gelten. Von besonderem theoretischem Interesse für die Entwicklungsphysiologie ist dabei, daß sich bei der Analyse der Musterbildung der Blüten Parallelen zu der von der Göttinger Schule ALFRED KÜHNS bahnbrechend erforschten Musterbildung an den Flügeln der Insekten ergeben haben. Nicht nur die wirksamen Außenfaktoren sind teilweise die gleichen, sondern vor allem wird das Muster bei beiden Objekten in einem sehr frühen Entwicklungsstadium determiniert. Bei den Blüten liegt diese sensible Periode in einem ganz jugendlichen Knospenstadium, sie hält meistens nur sehr kurze Zeit an und erlischt gewöhnlich schon Wochen bevor die Blüte sich öffnet. Nur die während des empfindlichen Stadiums der Knospe herrschenden Umweltbedingungen bestimmen das spätere Aussehen der fertigen Blüte, alle nach der Beendigung der sensiblen Phase noch einwirkenden Außenbedingungen bleiben dagegen wirkungslos. Für jede Art gelten dabei für Einzelheiten wieder besondere Regeln, und es wird noch mancher künftigen Forschung bedürfen, bis alle Möglichkeiten völlig geklärt sind. Im großen ganzen sind wir aber

doch schon so weit in die Materie eingedrungen, daß wir in den meisten Fällen jedes gewünschte Muster willkürlich durch entsprechende Regulierung der Außenfaktoren erzeugen können.

Bei der weiteren Verfolgung der Probleme wird es nicht nur darauf ankommen, noch manche bisher erst wenig oder garnicht untersuchten Pflanzenarten der Analyse zu unterwerfen, um auf diese Weise zunächst einmal sämtliche möglichen Reaktionstypen zu erfassen, sondern es müssen auch noch die Brücken zur Genanalyse ausgebaut und die chemischen Vorgänge näher geprüft werden — Arbeitsrichtungen, bei denen wenigstens bei einem der Objekte, nämlich der Petunie, bereits die ersten Ergebnisse vorliegen (v. WITSCH, 1936, STÖRMER u. v. WITSCH, 1937); ihr Zustandekommen wurde besonders gefördert durch die Zusammenarbeit mit den Göttinger mineralogischen, chemischen und physikalischen Instituten. Dabei ließen sich durch das Vererbungsexperiment Rassen

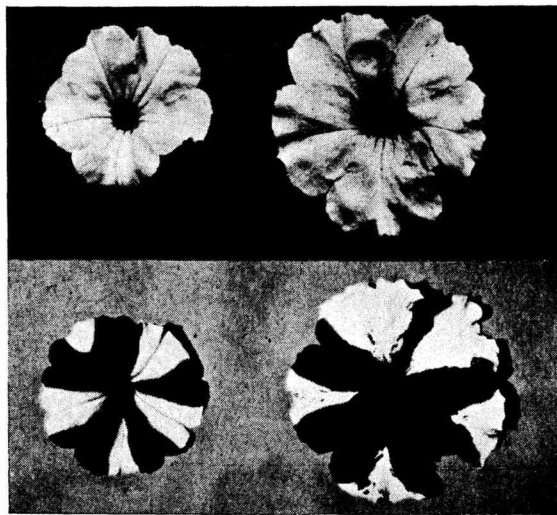


Abb. 3. „Verborgene“ Strahlenmuster bei Petunia.  
Die gleichen Blüten oben in Tageslicht, unten in ultraviolettem Licht photographiert.

isolieren, deren Scheckung nicht dadurch zum Ausdruck kommt, daß weiße und durch blaues Anthocyan gefärbte Gewebeteile miteinander abwechseln, sondern daß an Stelle der blauen Areale bei ihnen äußerst matt grünliche, dem Auge kaum erkennbare Komplexe vorhanden sind (Abb. 3, obere Reihe): der in diesen enthaltene Farbstoff wird aber sofort stark sichtbar, wenn die Blüten



in ultraviolettes Licht gebracht werden (Abb. 3, untere Reihe). Dieses „verborgene“ Muster ist genau so angeordnet und ist auch in der gleichen Weise durch Umweltsbedingungen wandelbar wie die Blau-weiß-Scheckung. Daraus und weiter aus der chemischen und kristallographischen Untersuchung der Inhaltsbestandteile der Zellen der verschiedenen Rassen während der einzelnen Entwicklungsphasen von der sensiblen Periode der Knospen bis zu den fertigen Blüten hat sich ergeben, daß die Scheckung durch einen Erbfaktor bedingt wird, der die Ausbildung sämtlicher an der Musterbildung beteiligten Farbstoffe sowie auch bereits ihrer chemischen Vorstufen unterdrückt.

Ebenso beeinflusbar wie bei gewissen Arten die äußere Erscheinungsform der Blüten, ist bei den meisten Pflanzen der *Termin, in dem die Blüten erscheinen*. Auch mit diesem Punkte haben wir uns in Göttingen in den letzten Jahren eingehend beschäftigt.

Die theoretischen Vorstellungen über die Ursachen des Blühens sind besonders nach zwei Richtungen ausgebaut worden. Die eine sieht Hormone, die andere ein bestimmtes Mengenverhältnis gewisser chemischer Substanzen in der Zelle als maßgeblich an.

Die Theorie von den „blütenbildenden Stoffen“ ist schon vor vielen Jahrzehnten von JULIUS SACHS ausgesprochen worden. Sie lebte neuerdings stark wieder auf, als BUTENANDT gefunden hatte, daß der Brunststoff der weiblichen Tiere, das Follikelhormon, auch in den Pflanzen vorkommt. Man hat daraus gefolgert, daß dieses Hormon wohl auch der blütenbildende Stoff der Pflanzen sein könnte, und es fehlt nicht an Angaben, wonach an Pflanzen, die mit Follikelhormon behandelt worden waren, ein vorzeitiges Blühen beobachtet wurde. Neben positiven Befunden sind allerdings auch negative beobachtet worden. In unseren eigenen ausgedehnten Untersuchungen zu der Frage (HARDER u. STÖRMER, 1934, I u. II, 1935, I u. II, STÖRMER, 1936) konnten wir keinerlei Stützen für eine derartige Bedeutung des Follikelhormons erbringen. Eine gewisse Wirkung des Follikelhormons auf die Pflanzen war zwar in manchen Fällen unverkennbar: die mit ihm versorgten Pflanzen gediehen manchmal — wenn auch durchaus nicht immer — besser als die unbehandelten Kontrollpflanzen. Diese Förderung bezieht sich aber lediglich auf das vegetative Wachstum, und erst als Folge davon können dann unter Umständen auch die Blüten früher erscheinen. Das Follikelhormon kann also unter bestimmten, vorläufig noch nicht näher bekannten Bedingungen einen günstigen

Einfluß auf das vegetative Wachstum ausüben<sup>1)</sup>); als spezifisches blütenbildendes Hormon kann es aber u. a. schon deshalb nicht angesehen werden, weil es in der weit überwiegenden Zahl der Fälle keinerlei Einfluß auf den Blühtermin hat. Die „blütenbildenden Stoffe“ sind daher nach wie vor rein hypothetischer Natur.

Nach der anderen, von GEORG KLEBS vor zwei Jahrzehnten entwickelten Theorie soll das Blühen von *chemischen Gleichgewichtszuständen* in der Zelle abhängig sein. Und zwar führten Versuche mit Variation der Außenbedingungen (Lichtintensität, Temperatur usw.) KLEBS zu der Überzeugung, daß Zunahme an Assimilaten (Zucker) und Abnahme an Salzen, besonders an löslichem Stickstoff, die Bildung der Blüten bedinge. Mancherlei Beobachtungen und Erfahrungen der praktischen Gärtnerei lassen sich gut mit dieser Annahme verstehen und sind z. T. sogar direkt als Stütze für die KLEBS'sche Theorie herangezogen worden. In letzter Zeit in mehreren Instituten durchgeführte genaue chemische Untersuchungen

1) Es ist das nicht der einzige Fall einer Beeinflussung des vegetativen Wachstums der Pflanzen durch Substanzen, die in Beziehung zu Sexualerscheinungen der Tiere stehen. Schon in einem ägyptischen Papyrus wird angegeben, daß Getreidekeimlinge, die täglich mit Frauenharn begossen werden, nur dann zur Entwicklung kommen, wenn die betreffende Frau schwanger sei, und daß es sogar möglich wäre, das Geschlecht des Kindes dabei vorauszusagen: männliche Embryonen sollen Weizenkeimlinge, weibliche dagegen Gerstenkeimlinge zu rascherer



Abb. 4. Gerstenkeimlinge (links) und Weizenkeimlinge (rechts) auf Urin einer schwangeren Frau gezogen. Die Weizenkeimlinge sind in der Entwicklung stark zurück, was für die Geburt eines Mädchens spricht.

Entwicklung bringen. Durch Nachprüfungen (MANGER, HOFFMANN) ist es sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß eine Schwangerschaftsdiagnose tatsächlich auf diese Weise möglich ist, und es ist danach sogar nicht gänzlich ausgeschlossen, daß auch die Frage „Bub oder Mädchel“ durch den Gersten-Weizen-Test beantwortet werden könnte. Bei einer Anzahl von Versuchen, die wir selbst in Verbindung mit der Universitäts-Frauenklinik durchgeführt haben, ergaben sich Resultate, wie das in Abb. 4 reproduzierte. Auf der rechten Seite stehen Weizen-,

des Zellinhalts haben aber keine Resultate im KLEBS'schen Sinne ergeben (PURVIS, KNODEL), sodaß die anfangs mit allgemeinem Beifall aufgenommene Theorie heute von manchen Forschern als erledigt angesehen wird. Tatsächlich ist aber die chemische Analyse gegenwärtig doch noch nicht so weit vorgedrungen, daß man auf Grund der mit ihr erhaltenen Resultate den KLEBS'schen Vorstellungen alle Berechtigung absprechen dürfte. Die chemischen Untersuchungen weisen nämlich in einer Hinsicht noch einen sehr großen Mangel auf: man hat immer nur Blätter oder ganze Pflanzen untersucht und übersehen, daß die in ihnen gefundenen chemischen Verhältnisse ganz andere sein könnten, als die an den Entstehungsstätten der Blüten, nämlich den Vegetationspunkten, herrschenden. Niemand denkt daran, aus den Inhaltsbestandteilen der Zellen der Blätter Rückschlüsse auf den Zellinhalt anderer Organe, etwa der Samen, zu ziehen; ebensowenig kann man aber m. E. durch Blattanalysen etwas für die chemische Zusammensetzung der Vegetationspunktzellen folgern. Auf diese allein dürfte es aber ankommen! Ehe daher nicht auch an ihnen die chemische Analyse durchgeführt ist, kann man von chemisch-analytischen Gesichtspunkten aus nichts Sicheres für oder gegen die KLEBS'sche Theorie aussagen. Wir sind daher vorläufig noch auf indirekte Schlüsse aus den Reaktionen der Pflanzen auf Außenfaktoren angewiesen.

Unter diesen gibt es nun allerdings manche, die nur sehr schwer mit den KLEBS'schen Gedankengängen in Einklang zu bringen sind. Dahin gehören z. B. die Blühererscheinungen bei den sogenannten *Lang- und Kurztagspflanzen*. Manche Pflanzen, nämlich die Langtagspflanzen, kommen um so rascher zum Blühen, je länger die tägliche Beleuchtung dauert; bei anderen, den Kurztagspflanzen, wirkt dagegen eine Verlängerung der täglichen Beleuchtungsdauer über ein bestimmtes Maß hinaus nicht nur nicht fördernd auf den Blühtermin, sondern der Zeitpunkt des Blühens wird im Gegenteil dadurch stark hinausgezögert. Solche Arten blühen daher am

---

auf der linken Gerstenkeimlinge, die Wurzeln aller Pflanzen tauchen in den Urin der Versuchsperson. Der Weizen ist deutlich in der Entwicklung gegenüber der Gerste zurück, was für die Geburt eines Mädchens spricht; tatsächlich wurde auch ein Mädchen geboren. In 11 von 15 Fällen konnten wir die richtige Voraussage machen, in einem war sie unsicher, in dreien falsch. Irgend welche bindenden Schlüsse lassen sich bei der geringen Zahl der bisher ausgeführten Versuche natürlich noch nicht ziehen, sie sollen hier auch nur als Beispiel dienen, daß die Beobachtung der Entwicklung der Pflanzen unter Umständen ein sehr empfindliches Reagens für anderweitig schwer faßbare chemische Zustandsänderungen im tierischen Organismus liefern kann.

raschesten bei relativ kurzer Tagesdauer. Manche der Reaktionen der Lang- und Kurztagpflanzen werden nun bereits durch derartig geringe Lichtmengen ausgelöst, daß es sehr schwer ist, sie mit der KLFBS'schen Vorstellung von der Bedeutung des Überwiegens der Assimilate verständlich zu machen. So kann nach unseren Untersuchungen bereits das schwache Mondlicht den Blühtermin um einige Tage verschieben (v. GAERTNER u. BRAUNROTH, 1935), und bei Darbietung elektrischen Zusatzlichtes während der Nachtstunden konnte durch eine Lichtintensität von weniger als 0,25 Lux der Blühtermin bei der Langtagpflanze *Agrostemma Githago* um mehr als einen halben Monat vorverlegt werden (HARDER, FABIAN u. v. DENFFER, 1937). Derartig schwache Lichtintensitäten haben aber keinen nennenswerten assimilatorischen Effekt, sodaß in diesem Falle die Wirkung der Beleuchtung auf den Blühtermin nicht auf einer irgendwie ins Gewicht fallenden Anreicherung von Assimilaten beruhen kann. Gleiches gilt für andere Fälle von Lichtwirkung auf den Blühzeitpunkt, und zwar selbst für solche, die zunächst eindeutig für eine Mitwirkung von Assimilaten zu sprechen scheinen. So hat sich z. B. bei Versuchen mit der Langtagpflanze *Sinapis alba* ergeben, daß eine künstliche Verlängerung des natürlichen Tages durch elektrische Zusatzbeleuchtung wirksamer ist, wenn sie in den Morgenstunden geboten wird, als wenn sie abends zur Anwendung kommt. Die morgens beleuchteten Pflanzen blühten einige Tage früher auf als die gleichlange nach Tagesende beleuchteten (HARDER u. v. DENFFER, 1937). Das spricht allerdings auf den ersten Blick für eine Mitwirkung der Assimilate, denn die über Nacht reservestofffrei gewordenen Assimilationszellen dürften das Zusatzlicht besser ausnutzen können als die am Abend mit Kohlehydraten angereicherten. Nach einer kürzlich von BÜNNING entwickelten Vorstellung, die von ganz anderer Seite an das Problem herangekommen ist, besteht aber große Wahrscheinlichkeit, daß der günstige Effekt der Morgenbeleuchtung gar nichts mit der Kohlensäureassimilation zu tun hat, sondern in Zusammenhang mit einer gewissen inneren Rhythmik der Pflanzen steht. Unsere im Gang befindlichen Versuche müssen zeigen, wie weit die Dinge wirklich allgemein so liegen.

Besonders schwierig ist es, die unter den Bezeichnungen *Jarowisation*, *Vernalisation* oder *Keimstimmung* (RUDOLF) zusammengefaßten Erscheinungen mit Hilfe der KLEBS'schen Vorstellungen zu erklären. Man versteht darunter die Tatsache, daß der Blühzeitpunkt stark vorverlegt wird, wenn man junge Entwicklungs-

stadien der Pflanzen bestimmten Temperatureinwirkungen aussetzt. Bei den Langtagspflanzen sind dafür niedrige Temperaturen notwendig. Der Einfluß der Kältebehandlung ist bei ihnen so stark, daß „zweijährige“ Pflanzen dadurch in „einjährige“ umgewandelt



Abb. 5. Eckendorfer Wintergerste, 65 Tage nach der im April erfolgten Aussaat. Die Samen für die rechten Töpfe wurden vor der Aussaat während 25 Tagen einer Temperatur von  $+2^{\circ}\text{C}$  ausgesetzt.

werden können, wie zuerst deutsche Forscher (z. B. v. SEELHORST, GASSNER), später auch ausländische gezeigt haben. Das gelingt z. B. bei unseren Wintergetreiden, die normalerweise nur zum Blühen kommen, wenn sie im Herbst des Vorjahres ausgesät worden sind; unterwirft man aber die angekeimten Saatkörner im Frühling einer mehrwöchigen Kälte von  $+2^{\circ}\text{C}$  und sät sie dann aus, so blühen und fruchten die Pflanzen noch im gleichen Sommer. Abb. 5 zeigt einen solchen Versuch (HARDER u. v. DENFFER, 1937); die im Frühling ausgesäten Pflanzen zeigen nach 65 tägiger Wuchszeit keinerlei Ansätze zur Blütenbildung, soweit sie unbehandelt in den Boden kamen („Kontrolle“, links in der Figur), die während 25 Tagen der Kälte ausgesetzt gewesen haben dagegen bereits Ähren gebildet (rechte Seite der Abbildung).

Ist es schon schwer, diese Befunde mit einem bestimmten Zucker-Stickstoffverhältnis in der Pflanze in Verbindung zu bringen, so wird das so gut wie unmöglich bei Berücksichtigung der äußerst verwickelten Wechselbeziehungen, die sich dabei bezüglich des Zusammenwirkens von Licht- und Temperatureinflüssen ergeben haben. Der Erfolg der Behandlung der angekeimten Samen von Langtagspflanzen mit Kälte ist nämlich ganz verschieden, je nachdem, ob die Pflanzen später im langen oder kurzen Tag gehalten werden.

werden können, wie zuerst deutsche Forscher (z. B. v. SEELHORST, GASSNER), später auch ausländische gezeigt haben. Das gelingt z. B. bei unseren Wintergetreiden, die normalerweise nur zum Blühen kommen, wenn sie im Herbst des Vorjahres ausgesät worden sind; unterwirft man aber die angekeimten Saatkörner im Frühling einer mehrwöchigen Kälte von  $+2^{\circ}\text{C}$  und sät sie dann aus, so blühen und fruchten die Pflanzen noch im gleichen Sommer. Abb. 5 zeigt einen solchen Versuch

(HARDER u. v. DENFFER, 1937); die im Frühling ausgesäten Pflanzen zeigen nach 65 tägiger

Bei Wintergerste ist der Effekt umso günstiger, je länger der Tag ist: bei Aufzucht in einem 9stündigen Kurztag betrug die Abkürzung der Entwicklungszeit bis zum Blühen 10—20 %, im natürlichen Langtag 58 % und bei Anwendung von elektrischer Beleuchtung während der Nachtstunden, wodurch die Pflanzen in Dauerlicht kommen, 62 % (HARDER u. v. DENFFER, 1937). Eigenartigerweise verhalten sich aber die einzelnen Pflanzenarten in dieser Hinsicht ganz verschieden. So reagiert Senf genau umgekehrt wie Wintergerste. Der Senf ist eine Langtagspflanze wie die Gerste, kommt also im langen Tag rascher zum Blühen als im kurzen. Die günstige Wirkung der Kältebehandlung äußert sich bei ihm aber überraschenderweise im Kurztag bedeutend stärker als im Langtag. Bei ihm wird nämlich der Blühtermin im Dauerlicht um 7 %, im natürlichen Langtag um 8 % und im neunstündigen Kurztag um 21 % vorverlegt (HARDER u. STÖRMER, 1936). Offenbar werden durch die Kältebehandlung in den Keimlingen also Zustandsänderungen erzeugt, die sich erst in späteren Entwicklungsstadien der Pflanzen auswirken, und zwar nur dann, wenn die Außenbedingungen, im vorliegenden Falle die täglichen Beleuchtungsstunden, eine für jede Art spezifische günstige Konstellation haben.

Bei diesen verwickelten Verhältnissen muß es von vornherein als hoffnungslos gelten, als Ursache für die Blütenbildung ein chemisches Gleichgewichtsverhältnis in den Zellen ansehen zu wollen. Eher ließe sich an Hormonwirkungen denken, aber auch mit ihnen lassen sich die verzwickten Zusammenhänge nur mit vielerlei rein hypothetischen Voraussetzungen erklären. Es werden daher noch sehr ausgedehnte Untersuchungen nötig sein, ehe die Ursachen für die Blüherscheinungen auf eine einfache Formel gebracht werden können.

Sind wir also auch noch weit entfernt von der kausalen Erkenntnis der Blühvorgänge, so ist die Analyse der wirksamen Außenfaktoren doch schon so weit gediehen, daß wir mit ihnen arbeiten können und in der Lage sind, die Entwicklungszeit der Pflanzen bis zum Blühen durch künstliche Mittel stark abzukürzen. Dadurch hat aber das Studium der Blüherscheinungen neben dem theoretischen Interesse auch noch eine große *praktische Bedeutung* gewonnen (HARDER, 1936). Es gilt jetzt die verschiedenen Möglichkeiten so durchzuarbeiten und so zu vereinfachen, oder auch durch neue Verfahren zu ersetzen, daß auch die praktische Landwirtschaft mit ihnen arbeiten kann. Große Aufmerksamkeit wird dabei auch

den verschiedenen Sorten der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen zu widmen sein, um diejenigen herauszufinden, die auf die neu erschlossenen Bedingungen am besten ansprechen. Dadurch muß es gelingen, auch für unsere Volksernährung Nutzen aus den theoretisch erarbeiteten Ergebnissen zu ziehen.

#### Schriftenverzeichnis.

- GAERTNER, TH. v. u. E. BRAUNROTH, 1935, Über den Einfluß des Mondlichts auf den Blühtermin der Lang- und Kurztagpflanzen. Beih. z. Bot. Centralbl., 53, Abt. A, 554.
- HARDER, R., 1934, Über die Musterbildung an Petunienblüten. Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Fachgr. VI, Biol., N. F. 1, 5.
- , 1936, Besteht für die deutsche Landwirtschaft die Möglichkeit, zwei Ernten im Jahr zu erzielen? Göttingische Gelehrte Anzeigen. 198, 46.
- u. D. v. DENFFER, 1937, Über das Zusammenwirken von Jarowisation und Photoperiodismus. Züchter, 9, 17.
- u. B. DÖRING, 1935, Über die Farbänderung der Blüten von *Dahlia variabilis*. Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Fachgr. VI, Biol., N. F. 2, 89.
- , J. FABIAN u. D. v. DENFFER, 1937, Lichtintensität und Photoperiodismus. Ebenda, 9, 41.
- u. J. MARHEINEKE, 1935, Weitere Untersuchungen über die Musterbildung an Petunienblüten. Ebenda, N. F. 2, 97.
- u. J. STÖRMER, 1934, I, Blütenentfaltung und Hormonwirkung. Ebenda, N. F. 1, 11.
- , 1934, II, Über den Einfluß des Follikelhormons auf das Blühen der Pflanzen. Jahrb. f. wiss. Bot., 80, 1.
- , 1935, I, Weitere Untersuchungen über den Einfluß des Follikelhormons auf die Pflanzen. Ebenda, 81, 383.
- , 1935, II, Follikelhormon und Blühtermin der Hyacinthen. Biochem. Zeitschr., 280, 126.
- , 1936, Über Entwicklungsbeschleunigung im Kurztag durch Kältenachwirkung. Landw. Jahrbücher, 83, 401.
- MARHEINEKE, J., 1936, Über den Einfluß von Außenfaktoren auf das Blütenfarbmuster von *Petunia hybrida grandiflora*, *Calliopsis bicolor*, *Mimulus tigrinus* und *Primula malacoides*. Jahrb. f. wiss. Bot., 83, 593.
- SCHRÖDER, H., 1934, Untersuchungen über die Beeinflussung des Blütenfarbmusters von *Petunia hybrida grandiflora hort.* Ebenda, 79, 714.
- STÖRMER, J., 1936, Follikelhormon und Blühtermin der Chrysanthemen. Biochem. Zeitschr., 285, 29.
- u. H. v. WITSCH, 1937, Chemische und entwicklungsphysiologisch-genetische Untersuchungen über das Blütenfarbmuster der Gartenpetunie. Planta, im Druck.
- v. WITSCH, H., 1936, Zur genetischen Grundlage der Blütenscheckung bei *Petunia hybr. grandiflora*. Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Fachgr. VI, N. F. 2, 201.
-



# Anwendungen der Theorie der algebraischen Funktionen in der Zahlentheorie.

Von

H. Hasse.

Die Theorie der algebraischen Funktionen beschäftigt sich mit der Untersuchung der durch algebraische Gleichungen

$$f(x, y) \equiv a_{00} + a_{10}x + a_{01}y + \cdots + a_{mn}x^m y^n = 0$$

in zwei Unbestimmten  $x, y$  gegebenen Gebilde. Faßt man die Unbestimmten  $x, y$  als die Koordinaten eines Punktes der Ebene auf, so stellt sich ein solches Gebilde als eine ebene algebraische Kurve dar. Die algebraischen Kurven zeichnen sich unter allen Kurven überhaupt durch eine Fülle von eigenartigen Gesetzmäßigkeiten aus, die sich auf ihre Gestaltsverhältnisse im Großen, auf das Vorkommen besonderer Punkte wie Doppelpunkte, Wendepunkte, Spitzen, sowie auf ihre Schnittpunkte mit anderen algebraischen Kurven beziehen. Diese Gesetzmäßigkeiten haben von jeher das Interesse der Geometer auf sich gezogen. Man hat zwei große Theorien entwickelt, die algebraische Geometrie und die Theorie der algebraischen Funktionen, in denen Fragen der genannten Art von allgemeinen Gesichtspunkten aus erschöpfend behandelt werden. In der ersteren Theorie steht die Auffassung des Gebildes als algebraische Kurve im Vordergrund, in der letzteren die Auffassung von etwa  $y$  als unentwickelte algebraische Funktion der Veränderlichen  $x$ . Der Natur der Fragestellungen entsprechend werden in beiden Theorien die Unbestimmten  $x, y$  als reelle oder besser gleich komplexe Zahlveränderliche angesehen, und es werden die in der Funktionenlehre entwickelten Methoden, die auf dem Begriff der stetigen Veränderlichkeit fußen, wie z. B. die Methoden der Differential- und Integralrechnung, weitgehend herangezogen.

Es gibt aber auch eine ganz andere Art von Fragestellungen über die algebraischen Gleichungen in zwei Unbestimmten, nämlich solche von zahlentheoretischer Natur. Man setzt dabei die Koeffizienten  $a_{ij}$  der gegebenen Gleichung  $f(x, y) = 0$  nicht als beliebige reelle oder komplexe Zahlen sondern als rationale und ohne Ein-



schränkung sogar ganze Zahlen voraus und betrachtet unter allen reellen oder komplexen Wertepaaren  $x, y$  mit  $f(x, y) = 0$  nur die rationalzahligen. Anstelle also z. B. die volle Kreislinie

$$x^2 + y^2 = 1$$

zu betrachten, greift man nur die rationalzahligen Wertepaare

$$x = \frac{p}{r}, \quad y = \frac{q}{r} \quad (p, q, r \text{ ganze Zahlen})$$

mit  $x^2 + y^2 = 1$  heraus. Das läuft dann auf die Betrachtung der Tripel ganzer Zahlen  $p, q, r$  mit

$$p^2 + q^2 = r^2,$$

der sog. pythagoräischen Tripel hinaus. Die ihnen entsprechenden

Punkte  $x = \frac{p}{r}, y = \frac{q}{r}$  liegen auf der vollen Kreislinie  $x^2 + y^2 = 1$

überall dicht, ohne doch stetig untereinander zusammenzuhängen. Allgemein ergibt sich entsprechend die Frage nach den rationalen Punkten  $x, y$  auf einer algebraischen Kurve  $f(x, y) = 0$  mit rationalen Koeffizienten  $a_{ij}$ .

Man kann den Übergang zu dieser Art der Fragestellung etwa mit der modernen Entwicklung der theoretischen Physik vergleichen. In der klassischen theoretischen Physik beschreibt man das Naturgeschehen durch Beziehungen zwischen kontinuierlichen Veränderlichen. In der modernen theoretischen Physik hat man mit Hinblick auf die atomistische Struktur der Materie und der Energie diese Beschreibungsart zu ersetzen durch eine andere, in der es sich um Beziehungen zwischen diskontinuierlichen Veränderlichen handelt. Die Beschränkung auf rationale Wertepaare  $x, y$  kann als Analogon zu der Betrachtung diskontinuierlicher Veränderlicher in der Physik angesehen werden.

Die Frage nach den rationalen Punkten einer algebraischen Kurve und eine Reihe damit verwandter zahlentheoretischer Fragen ist erst in der letzten Zeit systematisch in Angriff genommen worden. Man kennt außer einer großen Reihe von Einzel Tatsachen, die sich auf besondere Kurven beziehen, im wesentlichen nur zwei allgemeine Gesetzlichkeiten darüber, nämlich die Endlichkeitssätze von A. WEIL und C. SIEGEL. Jeder algebraischen Kurve  $f(x, y) = 0$  kommt eine bestimmte natürliche Zahl  $g$ , ihr Geschlecht zu, die angibt um wieviel die tatsächliche Anzahl von Doppelpunkten hinter der den Graden  $m, n$  nach größtmöglicher Anzahl

$(m-1)(n-1)$  zurückbleibt. Als die einfachsten algebraischen Kurven sind die vom Geschlecht  $g=0$  anzusehen. Für sie besteht eine allgemeine Auflösung der Form

$$x = g(t), \quad y = h(t)$$

durch rationale Funktionen eines Parameters  $t$ , und man kann daraus die rationalen Punkte unmittelbar übersehen. Für die Kurven eines Geschlechts  $g > 0$  gibt es keine solche allgemeine Auflösung. Der WEILSche Endlichkeitssatz sagt aus, daß es für sie eine endliche Anzahl  $r$  von  $g$ -gliedrigen Punktgruppen

$$(x_1, y_1), \dots, (x_g, y_g)$$

gibt, die zwar nicht notwendig selbst rational sind, aber doch so beschaffen, daß ihre symmetrischen Funktionen rational sind, derart daß man aus ihnen alle ebenso beschaffenen  $g$ -gliedrigen Punktgruppen nach einem bestimmten Rechenverfahren herleiten kann. Daraus folgt insbesondere, daß man alle rationalen Punkte der Kurve aus endlich vielen (nicht notwendig rationalen) Punkten der Kurve durch ein bestimmtes Rechenverfahren herleiten kann. Der SIEGELSche Endlichkeitssatz folgert daraus weiter, daß es auf Kurven von einem Geschlecht  $g > 0$  höchstens endlich viele Punkte mit sogar ganzzahligen rationalen Koordinaten  $x, y$  gibt.

Es erhebt sich dann die weitere sehr tiefliegende Frage, wie groß die Anzahl  $r$  des WEILSchen Endlichkeitssatzes ist, wie groß also sozusagen das Maß für die im allgemeinen unendliche Mannigfaltigkeit der rationalen Punkte einer algebraischen Kurve von einem Geschlecht  $g > 0$  ist. Darüber ist bisher gar nichts bekannt.

Die Beantwortung dieser Frage würde eine Fülle von zahlentheoretischen Ergebnissen mit sich bringen, so z. B. die Entscheidung über die berühmte Fermatsche Vermutung, daß die algebraische Kurve

$$x^n + y^n = 1$$

für  $n > 2$  außer den beiden Punkten  $(0,1)$ ,  $(1,0)$  und für gerades  $n$  auch noch  $(0,-1)$ ,  $(-1,0)$  keine weiteren rationalen Punkte enthält.

Meine gegenwärtigen Arbeiten haben die Absicht, das angemessene Werkzeug für die Behandlung der genannten Frage und verwandter Fragen zu schaffen. Man muß dazu weit ausholen. Die geforderte algebraische Gleichung

$$f(x, y) = 0$$

kann ersetzt werden durch die unendlich vielen Forderungen

$$f(x, y) \equiv 0 \pmod{p}$$

für alle Primzahlen  $p$ , nach dem in der modernen Zahlentheorie überall mit durchschlagendem Erfolg angewandten Prinzip: Eine ganze rationale Zahl  $m$ , die durch jede ganze rationale Zahl  $n$  oder auch nur durch jede Primzahl  $p$  teilbar ist — in Zeichen  $m \equiv 0 \pmod{p}$  für alle  $p$  —, ist notwendig  $= 0$ . Als einfachere Aufgabe bietet sich so zunächst die Behandlung einer einzelnen der unendlich vielen Kongruenzen

$$f(x, y) \equiv 0 \pmod{p}$$

dar, d. h. die Frage nach der Anzahl  $N_{f,p}$  derjenigen Paare ganzer Zahlen  $x, y$ , für welche  $f(x, y)$  durch eine gegebene Primzahl  $p$  teilbar wird. Dabei sind Zahlpaare  $x, y$  und  $x', y'$ , die sich nur um Vielfache von  $p$  unterscheiden:

$$x \equiv x', \quad y \equiv y' \pmod{p},$$

als nicht wesentlich verschieden zu zählen, es wird also nach der Anzahl  $N_{f,p}$  der mod.  $p$  inkongruenten Lösungen  $x, y$  gefragt.

Für die Beantwortung dieser leichteren Frage erweist es sich als notwendig, das gesamte Lehrgebäude der algebraischen Geometrie oder der Theorie der algebraischen Funktionen auf eine rein-algebraische Grundlage zu stellen, nämlich alle auf dem Begriff der stetigen Veränderlichkeit fußenden Schlußweisen daraus zu entfernen. Die Durchführung dieses Programms erfordert eine Fülle von Einzelarbeit, die zu einem beträchtlichen Teil in den letzten Jahren geleistet worden ist. Es ist klar, daß durch die Entfernung eines so anschaulichen und wirkungsvollen Hilfsmittels, wie es der Begriff der stetigen Veränderlichkeit ist, sowohl für den Geometer als auch für den Funktionentheoretiker wesentliche und geradezu bestimmende Züge der Theorie verloren gehen. Dabei muß man sich aber vor Augen halten, daß die Absicht nicht eine neue Begründung der geometrischen oder funktionentheoretischen Theorie ist, sondern daß es sich in erster Linie um Anwendungen auf zahlentheoretische Fragestellungen handelt.

Bei der weiteren Verfolgung des genannten Zieles stellt sich ein ganz andersartiger merkwürdiger Zusammenhang mit funktionentheoretischen Dingen heraus. Die Größe der Abweichung der Anzahl  $N_{f,p}$  von ihrem wahrscheinlichen Wert  $p$ , also die Größe des Absolutwertes  $|N_{f,p} - p|$  steht in engem Zusammenhang mit der Lage der Nullstellen einer durch  $f$  und  $p$  bestimmten analytischen Funktion  $\xi_{f,p}(s)$  in der komplexen  $s$ -Ebene, und zwar ganz

analog, wie nach RIEMANN die Größe der Abweichung der Primzahlanzahl  $\pi(x)$  von 2 bis zur Grenze  $x$  hin von ihrem wahrschein-

lichen Wert  $\int_2^x \frac{du}{\log u}$ , also der Absolutwert  $\left| \pi(x) - \int_2^x \frac{du}{\log u} \right|$  eng

mit der Lage der Nullstellen der RIEMANNSCHEN Zetafunktion

$$\zeta(s) = \frac{1}{1^s} + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} + \dots$$

in der komplexen  $s$ -Ebene zusammenhängt. RIEMANN hat vermutet, daß für seine Zetafunktion alle komplexen Nullstellen den reellen Teil  $\frac{1}{2}$  haben. Dies ist gleichwertig damit, daß die Abweichung für die Anzahl der Primzahlen von der Größenordnung  $\sqrt{x} \log x$  ist. Die Richtigkeit der entsprechenden Vermutung für die Funktion  $\zeta_{r,p}(s)$  ist gleichwertig damit, daß die oben erklärte Abweichung  $|N_{r,p} - p|$  von der Größenordnung  $\sqrt{p}$  ist.

Während nun aber die berühmte RIEMANNSCHE Vermutung selbst bisher allen Beweisversuchen getrotzt hat und als mit den heutigen Hilfsmitteln unangreifbar bezeichnet werden muß, erweist sich die entsprechende Vermutung für die Funktionen  $\zeta_{r,p}(s)$  als durchaus zugänglich. Für den einfachsten nicht-trivialen Fall des Geschlechtes  $g = 1$  ist mir der Beweis bereits vor einigen Jahren gelungen, und zwar gerade durch den oben erwähnten Prozeß der Entfernung aller Stetigkeitsschlüsse aus der Theorie der Kurven vom Geschlecht  $g = 1$ , oder — in funktionentheoretischer Auffassung — aus der Theorie der elliptischen Funktionen. Dieser Prozeß ist in der letzten Zeit so weit fortgeschritten, daß nun auch der Beweis für  $g > 1$  in handgreifliche Nähe gerückt ist.

Damit ist dann allerdings erst ein erster Schritt in Richtung auf das Endziel, die Beherrschung der rationalen Punkte algebraischer Kurven getan. Es bleibt als wesentliche weitere Aufgabe die Zusammenfügung der für die einzelnen Kongruenzen  $f(x, y) \equiv 0 \pmod{p}$  gewonnenen Erkenntnisse zu solchen für die Gleichung  $f(x, y) = 0$ . Nicht nur in der weiteren Verfolgung dieses Ziels, sondern auch in mannigfachen anderen zahlentheoretischen Anwendungen der Theorie der algebraischen Funktionen, z. B. solchen auf die Theorie der algebraischen Zahlen, bietet sich ein reiches Feld für weitere Forschung.

---

# Physikalische Untersuchungen zur chemischen Bindung.

Von

G. Joos.

Über den Bau der Elektronenhülle freier Atome wissen wir heute hauptsächlich auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen in Verbindung mit der Quantenmechanik recht gut Bescheid. Die nächste Fragestellung lautet: welche Veränderung erleiden die Elektronenhüllen, wenn zwei oder auch mehrere Atome zusammentreffen? Diese Fragestellung umfaßt auch das, was man kurz als chemische Bindung bezeichnet, denn diese tritt dann ein, wenn ein neues System entsteht, das eine Gleichgewichtslage in einer bestimmten festen Konfiguration der zusammentreffenden Atome hat. Dieses System hält umso fester zusammen, je größer der Energieunterschied zwischen getrennten Atomen und den in der Gleichgewichtslage befindlichen ist, und dieser Energieunterschied ist durch die Beeinflussung der Elektronenhülle bestimmt. Die Theorie hat nun einzelne reine Fälle dieser Wechselwirkung herausgearbeitet, die aber nie allein vorliegen und darüber, welcher Anteil vorwiegt, kann im Einzelfall nur das Experiment entscheiden, wobei wieder in erster Linie spektroskopische, dann aber auch magnetische Methoden Aufschluß geben. Ordnen wir die Grundtypen der Wechselwirkung nach der Stärke des Eingriffs in die Elektronenhülle mit dem schwächsten angefangen, so haben wir

1. Die VAN DER WAALS'schen Kräfte, welche sich aus der quantenmechanischen Rechnung als Anziehungskräfte, die mit der umgekehrten 6. Potenz des Abstands abnehmen, ergeben. Diese Kräfte sind es bekanntlich, welche den Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand bewirken. Obwohl diese Kräfte stetig mit der Entfernung abnehmen, bedingen sie doch auch ausgezeichnete Entfernungen zwischen zwei Partnern, in denen diese als lose gebundene Molekeln vorkommen.

2. Die elektrostatische Bindung: Ionen entgegengesetzten Vorzeichens üben durch die elektrostatische Anziehung eine große Kraft aufeinander aus und diese elektrostatischen Kräfte sind es in der Hauptsache, welche den Zusammenhalt in einfachen Ionenkristallen wie NaCl bewirken. Diese elektrostatische Bindung *könnte* theoretisch ohne größere Störung der Elektronenhüllen vorkommen, doch bringt die große Annäherung stets auch „Austauschenergien“ mit sich, wie sie unter 3 besprochen werden. Elektrostatische Kräfte erheblichen Ausmaßes gibt es aber auch noch, wenn Dipole, wie die Wassermolekeln, sich an ein Ion anlagern.

3. Die quantenmechanischen „Austauschkräfte“. Gerade der Bindungstyp, der am ehesten durch den alten Valenzstrich dargestellt wird, hat vor Entdeckung der Quanten-(Wellen)mechanik keine Erklärung gefunden. Schon der allereinfachste Fall, die Vereinigung zweier Wasserstoffatome zu einer Molekel, dessen Tatbestand in der Chemie durch die Verhakung der beiden Valenzarme beschrieben wird, kann erst durch die Ansätze der Wellenmechanik verstanden werden. Diese ergibt im Fall der Bindung eine neue Ladungsverteilung, welche beide Valenzelektronen den beiden Atomen gemeinsam zuteilt. Da die neue Ladungsverteilung durch den Austausch der Elektronen zustandekommt und diese einem kleineren Energieinhalt entspricht als die getrennten Atome, spricht man von einer Austauschenergie und etwas unkorrekt auch von Austauschkräften. Diese Austauschenergie begleitet auch die in 2 beschriebenen Bindungen in geringem Maß, das Vorzeichen ist aber hier sowohl positiv als auch negativ, je nach dem einzelnen Fall. Eine sehr große Bindungsenergie ergibt sich aber immer dann, wenn zwei Elektronen mit entgegengerichteten Spins zu einer gemeinsamen Ladungswolke (im statistischen Sinn als Mittelwert über die Aufenthaltsörter der Elektronen gemeint) vereinigt werden. Eine solche Bindung ist daher immer mit einer Kompensation des Magnetismus verbunden. Während das Wasserstoffatom paramagnetisch ist, ist die H<sub>2</sub>-Molekel diamagnetisch. Im allgemeinen geht daher ein Atom soviel Bindungen ein, als es Elektronen mit nicht abgesättigten Spins hat. So entspricht die „Spinvalenz“ recht gut der Zahl der Valenzarme.

4. Die metallische Bindung. Beim Zusammentritt einer größeren Anzahl von Atomen geeigneten Baus kommt eine neue Bindung dadurch zustande, daß eine oder mehrere Valenzelektronen nicht mehr zu zwei, sondern zu allen Atomen des Systems gehören, was sich in der Beweglichkeit dieser Elektronen (der Leitungselektronen)

bemerkbar macht. Diese in ein „Kontinuum von negativer Ladung“ eingebetteten Metallionen haben, wie die hohe Verdampfungswärme der meisten Metalle zeigt, eine erhebliche Bindungsenergie.

Während die metallische Bindung sofort an der hohen elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen ist, sind die ersten 3 Bindungstypen nicht ohne weiteres zu unterscheiden, bzw. ihre Anteile zu erkennen. Die Physik hat aber hauptsächlich magnetische und spektroskopische Methoden, welche in vielen Fällen entscheiden lassen, welcher Typ überwiegt und diese Methoden wurden im Anschluß an frühere vom Verf. und seinen Mitarbeitern in Jena ausgeführte Untersuchungen im II. Physikalischen Institut weiter entwickelt und auf wichtige Einzelfälle angewandt.

Die magnetischen Untersuchungen geben insofern einen unmittelbaren Einblick, als für die beobachtete Suszeptibilität der Zustand, in welchem sich das betrachtete System befindet, allein maßgebend ist. So konnte der Verf. zeigen, daß auch das Kristallwasser imstande ist, mit einem Zentralatom Spinabsättigung einzugehen, nämlich im Kobaltalaun, wo im Gegensatz zu dem hochparamagnetischen  $\text{Co}^{+++}$ -Ion nur ein geringer und wahrscheinlich auf Verunreinigung zurückzuführender Magnetismus vorhanden ist<sup>1)</sup>. Von der homologen Gruppe  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$  ist dieser Diamagnetismus schon lange bekannt. Bei den  $\text{Cr}^{+++}$ -Salzen versagt die magnetische Methode insofern, als die theoretisch denkbaren Konfigurationen denselben Magnetismus ergeben, sodaß die bei allen Chromkomplexen fast gleichen Magnetonzahlen zunächst nichts beweisen. Eine Entscheidung ergibt hier die spektroskopische Methode.

Die Untersuchung der Spektren einer chemischen Verbindung verspricht zunächst angesichts der bei den freien Atomen erzielten Erfolge den tiefsten Einblick in das veränderte Elektronengebäude. Hier tritt aber eine Schwierigkeit auf: Eine Spektrallinie ist bekanntlich durch die *Energiedifferenz* zweier Zustände gegeben, wobei im Fall der Absorption der eine der normale Zustand, der andere aber ein angeregter ist. Wenn wir nun z. B. im Fall der Kupfersalze nur breite verwaschene Banden finden, so kann diese Verwaschenheit durchaus von der Störung des angeregten, uns hier gar nicht interessierenden Zustands herrühren. Wir müssen also genau wie bei den Atomen versuchen, aus den Spektrallinien die „Terme“, d. h. die Energiestufen zu finden und dazu ist natürlich erforderlich, daß man einigermaßen scharfe Linien hat.

1) G. Joos, Ann. d. Phys. 28, 55, 1937.

Die schärfsten Linien auch im festen Kristall haben die Ionen der seltenen Erden. Wenn man durch tiefe Temperaturen die Verwaschung, welche durch die Wärmebewegung hervorgerufen ist, herabdrückt, stehen diese Linien an Schärfe denen freier Atome nicht nach. Der Grund hierfür liegt darin, daß diese Linien zu Übergängen gehören, bei denen innerhalb der äußersten Elektronengruppe lediglich eine Umordnung erfolgt, ohne daß eines der Elektronen aus dem im Grundzustand beanspruchten Raum heraustritt. Der Beweis für diese Erklärung liegt in der Tatsache, daß die Salze von Cer und Ytterbium, bei welchen solche Übergänge nicht vorkommen können, auch keine scharfen Linien haben. Wenn man auch noch weit davon entfernt ist, alle Einzelheiten in den Spektren dieser Salze zu verstehen, so vermag die Theorie doch wesentliche Züge bereits dadurch wiederzugeben, daß man die Beeinflussung des absorbierenden Ions durch die Umgebung als einen Starkeffekt auffaßt, der von einem inhomogenen Feld bestimmter, durch das Kristallgitter gegebener Symmetrie herrührt. Je geringer die Symmetrie ist, desto linienreicher ist das Aufspaltungsbild.

In Abb. 1 ist die Aufspaltung einer Linie des Nd-

Ions einmal im trigonalen Gitter, das andere mal im rhombischen

Gitter wiedergegeben. Besonders

aufschlußreich ist auch das Verhalten dieser Linien im magnetischen

Feld. Da das Magnetfeld eine Spektrallinie in die höchste

überhaupt mögliche Komponentenzahl aufspaltet, erhöht das Magnetfeld die Linienzahl, wenn das Kristallfeld vermöge seiner Symmetrie noch nicht die höchste Aufspaltung verursacht. Ganz in diesem Sinn ergab eine eingehende Untersuchung der Praseodymsalze durch A. MERZ<sup>2)</sup>, daß nur in hexagonalen Salzen noch ein linearer ZEEMAN-Effekt auftritt.

Während also die Spektren dieser seltenen Erdionen zeigen, daß wir hier in weit überwiegendem Maß den Fall elektrostatischer Bindung haben, ist bei den Übergangselementen der Eisenreihe der mit der Bindung verknüpfte Eingriff bereits viel größer, nur die  $\text{Cr}^{+++}$ -Komplexe zeigen noch scharfe Linien, die auch noch mit denen

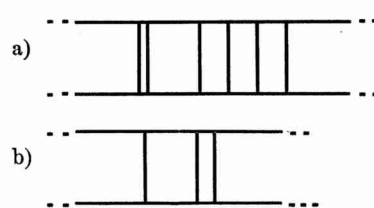


Abb. 1. Aufspaltungsbild einer Neodym-Linie.

a) im unsymmetrischen rhombischen Gitter  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .

b) im symmetrischen trigonalen Gitter  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ .

2) A. MERZ, Ann. d. Phys. 28, S. 570, 1937.



des freien Ions in einen gewissen entfernten Zusammenhang gebracht werden können. Die Linien liegen aber bereits bei so ähnlichen Gebilden wie den verschiedenen Alaunen recht verschieden und aus dem völligen Herausfallen der Spektren von Cäsium- und Methylammonium-Alaun schloß bereits 1928 H. SAUER<sup>3)</sup>, daß deren Gitter einem andern Typ zugehören muß, was in der Tat 1935 durch Strukturaufnahmen von anderer Seite unabhängig gefunden wurde. Ein eigenartiger Isotopeneffekt tritt bei diesen Stoffen in Erscheinung: Ersetzt man das Kristallwasser durch schweres Wasser, so beobachtet man ganz bedeutende Linienverschiebungen<sup>4)</sup>. Während der erste Befund dafür sprach, daß beim Zustandekommen der Alaunlinien Schwingungen zwischen den Wassermolekeln beteiligt sind und der Effekt allein durch die Vergrößerung der Masse bedingt ist, zeigt das inzwischen gefundene Material — selbst bei den seltenen Erden sind kleine Isotopenverschiebungen nachweisbar —, daß die Ursache doch tiefer liegt und auf eine Verschiedenheit in der Feldwirkung der Elektronenhüllen der beiden Wasserarten hinweist, die vielleicht durch den Unterschied in der Amplitude der Nullpunktsschwingung der beiden Wasserarten bedingt ist. Umso erstaunlicher ist es, daß Strukturaufnahmen, welche mit einer besonders empfindlichen Methode von SAUR ausgeführt wurden, eine Übereinstimmung der Gitterkonstanten der Alaune mit leichtem und schwerem Wasser geben, die innerhalb weniger Zehntel Promille liegt. Wie man schon bei den beiden herausfallenden Alaunen sah, sind die Spektren gegenüber einer Änderung der Umgebung des absorbierenden Ions ganz außerordentlich empfindlich. Das ist insofern nicht verwunderlich, als die optischen Spektren gerade durch die bei der Bindung veränderten Elektronengruppen bedingt werden, während bei den röntgenspektroskopischen Methoden *alle*, oder nur die inneren Elektronen zur Geltung kommen.

Die Untersuchungen über den Wasserisotopeneffekt zeigen, daß eine Absorptionslinie gegen eine Änderung der Umgebung umso unempfindlicher ist, je schärfer sie ist. Dies wäre trivial, wenn die Unschärfe nur durch die Temperaturbewegung verursacht wäre, aber der Vergleich bezieht sich auf die Breite bei tiefsten Temperaturen. Die Extremfälle sind einerseits die seltenen Erden, andererseits das breite Absorptionsgebiet des  $\text{CuSO}_4$ , bei welchem durch Ersatz des Kristallwassers durch schweres Wasser eine so grobe Verschiebung der Absorptionsbande auftritt, daß die viel

3) H. SAUER, Ann. d. Phys. **87**, 197, 1928.

4) G. JOOS u. H. BOEHM, Z. f. Techn. Phys. **16**, 433, 1936.

grünlichere Farbe schon dem bloßen Auge auffällt. Aus den Prinzipien der Wellenmechanik läßt sich dies folgendermaßen verstehen: Wenn, wie in der schematischen Abb. 2 durch die ausgezogene Linie dargestellt, die zu dem betreffenden Zustand des Leuchtelektrons gehörende Ladungswolke nicht in die Nachbaratome übergreift, so kann das System so behandelt werden, als wäre das absorbierende Atom allein da und die Umgebung kann als Störungsfeld betrachtet werden. Wenn aber, wie die punktierte Linie andeuten soll, die Ladungswolken übergreifen, so hat man kein Recht mehr, an den überschneidenden Stellen das Elektron dem Atom 1 zuzuordnen, es gehört auch zum 2. und wegen der weiteren Überdeckungen auch zum 3., 4., kurz zu allen Atomen. In diesem Fall, der in reiner Form im Metall realisiert

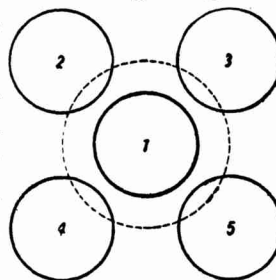


Abb. 2.

ist, ergeben sich keine trennbare scharfe Energiestufen mehr, sondern mehr oder weniger breite Bänder. Für die Lichtabsorption genügt es natürlich zur Unschärfe, daß der angeregte Zustand eine solche Unschärfe hat. Man könnte nun erwarten, daß einem solchen unscharfen Zustand eine Leitfähigkeit zukommt, daß also derartige Kristalle lichtelektrisch leiten. Dies trifft nun bei den untersuchten Objekten nicht zu, doch haben gerade diese eine störende Ionenleitung, welche die Beobachtung der elektronischen lichtelektrischen Leitung z. T. unmöglich macht, dann aber mag, wie der Vergleich mit den wirklichen lichtelektrischen Leitern, wie Selen zeigt, die Breite des Absorptionsbands noch zu schmal sein, um eine beobachtbare lichtelektrische Leitung hervorzurufen.

Eine andere mit dem eben Erörterten zusammenhängende Frage ist die, ob man überhaupt berechtigt ist, innerhalb eines Kristallgitters einzelne Gruppen als Molekeln zusammenzufassen. Es zweifelt wohl niemand, daß man in einem Sulfatsalz die Gruppe  $\text{SO}_4$  als ein abgegrenztes Gebilde vor sich hat und die Ultrarotuntersuchungen zeigen, daß die Schwingungen dieser Gruppe bei den einzelnen Sulfaten nur wenig verschieden sind. Die Ultrarotuntersuchungen werden nun aufs schönste ergänzt durch die Beobachtung des Ramaneffekts, da dieser gerade bei Bindungen vom Typ 3, die nur geringe oder keine Ultrarotabsorption geben, die Molekelschwingungen ergibt. So konnte J. DAMASCHUN<sup>5)</sup> zeigen,

5) J. DAMASCHUN, Z. f. phys. Chem. B 16, 81, 1932; 22, 97, 1933.

daß die oben näher erörterten Schwermetallkomplexe wenigstens zum Teil charakteristische Eigenschwingungen haben. Am deutlichsten treten diese bei  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{++}$  hervor, während bei vielen andern die Farbe oder photochemische Zersetzlichkeit die Ramanuntersuchungen unmöglich macht. Wenn nun eine so abgegrenzte Molekel, welche durch gemeinsame Elektronenbahnen zusammenhält, in ein Kristallgitter gebracht wird und die Elektronen nur dieser Molekel zugehören, so kann man wieder die Störung der Umgebung an den Elektronen der Molekel studieren. Solche Fälle hat man bei den Permanganatsalzen und bei den Uranylsalzen. Da die Elektronenterme einer Molekel weniger Aufspaltungen zulassen als die eines Atoms, so ist auch die Struktur des Elektronenanteils des Absorptionsspektrums z. B. in  $\text{KMnO}_4$  wesentlich einfacher, sie ist aber wieder für die einzelnen Gitter in recht charakteristischer Weise verschieden. Das gleiche gilt für das Molekül  $(\text{UO}_2)^{++}$ , bei dem auch der Einfluß des schweren Kristallwassers von DUHM eingehend<sup>6)</sup> studiert wurde.

Alle bisher erwähnten Untersuchungen wurden an festen Körpern oder bei einigen wenigen auch an wässrigen Lösungen vorgenommen. Um Schlüsse ziehen zu können, muß man vor allem bestrebt sein, die zusätzliche Störung durch die Wärmebewegung wegzubringen. Deshalb wurden die meisten Spektralaufnahmen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ( $-253^\circ$ ) vorgenommen. Aber auch diese Temperatur ist noch für manche Zwecke zu hoch. Aus diesem Grund wird zur Zeit aus Mitteln der Helmholtzgesellschaft eine Helium-Verflüssigungseinrichtung gebaut, welche es ermöglicht, die Untersuchungen ganz in der Nähe des absoluten Nullpunkts weiterzuführen.

Man könnte nun fragen: Warum ist der einfachste Fall, die Bildung einer zweiatomigen Molekel im Gaszustand nicht untersucht worden? Nun, über die Spektren der zweiatomigen Molekel, die Bandenspektren, liegt ein ungeheures Material vor. Die Elektronenzustände lassen sich aber im allgemeinen nicht durch Deformation der Terme der Einzelatome erklären, sondern sie fallen fast alle unter den Typ 3 unserer anfänglichen Einteilung. Nur die ganz lose gebundenen VAN DER WAALS'schen Molekeln, deren Absorptionsbanden noch in den Bereich der Atomlinien fallen, lassen Aufschlüsse über die Wechselwirkung erwarten und in dieser Hinsicht wird zur Zeit das vorhandene Material durch die

6) H. DUHM, Nachr. Gött. Ges. d. Wiss., 2, 123, 1936.

Untersuchung der Wechselwirkung von Hg-Atomen mit  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  vervollständigt. Für jedes der genannten Gase ergibt sich bei hohen Hg-Drucken ein Buckel in der durch die Absorptionslinie 2537 hervorgerufenen Absorptionskurve, der für die einzelnen Gase verschieden liegt.

---

## Temperaturen und Leuchtkräfte der Sterne.

Von

H. Kienle.

Die Aufgabenstellungen der Astronomie im einzelnen werden heute vornehmlich durch zwei große Problemkreise bestimmt. Wir fragen auf der einen Seite nach dem Gesamtaufbau der Welt und sammeln zu diesem Zweck alle erreichbaren Kenntnisse über die Anordnung der Sterne und Sternsysteme im Raum und über ihren Bewegungszustand. Die Sterne als „Massenpunkte“ sind hier die kleinsten Bausteine. Wir fragen auf der anderen Seite nach der physikalischen Natur des einzelnen Sterns, nach Art und Ursprung seiner Strahlung, nach dem Zustand und der Anordnung der Materie in seinem Innern und an seinen Grenzen. Dabei schwebt uns eine Synthese vor aus den letzten Bauelementen der Materie selbst.

Beide Forschungsrichtungen stoßen zusammen an einer Stelle, wo die unmittelbaren Folgerungen gezogen werden aus den Erfahrungen, die astronomische Beobachtungskunst zu sammeln ermöglicht. Wir meinen damit die Bestimmung der fundamentalen Parameter, die den einzelnen Stern in seiner äußeren Erscheinungsform festlegen: absolute Leuchtkraft, effektive Temperatur und Masse. Wobei zu beachten ist, daß keine dieser Größen unmittelbar beobachtbar im gewöhnlichen Sinn des Wortes ist, und daß noch offen bleibt, ob diese drei Parameter gerade ausreichen zur völligen Kennzeichnung eines Sternes, oder ob die Zahl der voneinander unabhängigen Bestimmungsstücke größer oder kleiner ist. Sicher ist aber, daß ihre Kenntnis nicht minder bedeutungsvoll ist für das Verständnis der Vorgänge im Innern und an der Oberfläche der Sterne wie für die Erforschung der Gesetze, nach denen sie sich im Raum anordnen und bewegen.

Ausgangspunkt für die Arbeiten und für die Gesamtentwicklung der Göttinger Sternwarte seit 1924 war die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den absoluten Leuchtkräften und den effektiven Temperaturen der Sterne, nach der Gestalt und kosmogonischen Ausdeutung des „Russell-Diagramms“, d. i. des Zustandsdiagramms, dessen Variable Leuchtkraft und Temperatur sind. Da

die effektive Temperatur eine abgeleitete Größe ist, die nicht hypothesenfrei aus den Beobachtungen erhalten werden kann, tritt an ihre Stelle im allgemeinen in den primären Diagrammen der Farbenindex; das „Temperatur-Leuchtkraft-Diagramm“ wird ersetzt durch ein „Farben-Helligkeits-Diagramm“, das natürlich so lange als gleichwertige Unterlage für theoretische Deutungen dienen kann, als eine eindeutige Zuordnung zwischen den Ersatzgrößen und der effektiven Temperatur möglich ist.

In der Prüfung dieser Zuordnung ergibt sich eine Aufgabe von erheblicher Tragweite. Verhielten sich die Sterne wie ideale „Schwarze Strahler“, dann böte das PLANCKSche Strahlungsgesetz unmittelbar die Möglichkeit, aus relativen Intensitätsmessungen an zwei Stellen des Spektrums die Farbtemperatur und die damit dann identische effektive Temperatur zu bestimmen; wobei die „Stellen“ im Spektrum ersetzt werden dürften durch integrierte Bereiche, wie sie für die Ableitung der astronomischen Farbenindices gewöhnlich benutzt werden. Da diese bei allen früheren Untersuchungen gemachte Voraussetzung indessen nicht erfüllt ist, erwächst eine doppelte Aufgabe: die absolute Intensitätsverteilung in den Spektren der Sterne empirisch festzulegen und die Beziehung dieser spektralen Energieverteilung zur effektiven Temperatur theoretisch zu ermitteln.

Bei dem zweiten Parameter des Zustandsdiagramms, der Leuchtkraft, sind die Schwierigkeiten von vornherein zweifacher Art. Einmal erfordert der Übergang von den allein beobachtbaren scheinbaren Helligkeiten zu absoluten Leuchtkräften die Kenntnis der Entfernungen der Sterne, die nur in wenigen Fällen mit einer solchen Genauigkeit zu erlangen ist, daß mit ihrer Hilfe die Frage der kosmischen Streuung der Leuchtkräfte exakt geprüft werden könnte. Zum anderen aber bringt der Umstand, daß wir als scheinbare Helligkeit nur einen — infolge der Wirkung der Erdatmosphäre und der instrumentellen Bedingungen sehr kleinen — Bruchteil des integrierten Spektrums erfassen, eine enge Koppelung mit der ersten oben gestellten Aufgabe mit sich; die „bolometrische Reduktion“, d. h. der Übergang von der beobachteten Teilstrahlung auf die Totalstrahlung, muß aus dem hypothetischen Verlauf des Gesamtspektrums berechnet werden. Die zentrale Bedeutung des „Temperaturproblems“ geht daraus zur Genüge hervor.

Man kann sich bis zu einem gewissen Grade von den Schwierigkeiten, welche die Einführung der absoluten bolometrischen Leuchtkraft als Parameter des Zustandsdiagramms bereitet, frei machen,

wenn man als Gegenstand der Untersuchung Sterne wählt, deren absolute Entfernung zwar nicht oder nur ungenau bekannt ist, von denen man aber weiß, daß sie sich alle in der *gleichen* Entfernung befinden. Denn dann unterscheiden sich die absoluten Leuchtkräfte von den scheinbaren nur um den gleichen Faktor und das mit der scheinbaren Helligkeit als Parameter gezeichnete Farben-Helligkeits-Diagramm enthüllt bereits alle physikalischen Gesetzmäßigkeiten. So wird zwangsläufig das Augenmerk auf Gruppen von im Raume nahe beieinanderstehenden Sternen gelenkt, die als mehr oder weniger lose Sternhaufen in den Verzeichnissen der kosmischen Objekte geführt werden.

Im allgemeinen besteht allerdings noch die Schwierigkeit, daß sich in der Projektion am Himmel, die allein unsere photographischen Aufnahmen wiedergeben, Vorder- und Hintergrundsterne nicht unterscheiden lassen von den wirklich räumlich zur Gruppe gehörigen Sternen. Vollgültigen Wert für Untersuchungen der vorgesehenen Art besitzen daher nur die — leider an Zahl überaus geringen — als „Bewegungshaufen“ bezeichneten Objekte, bei denen sich die Gruppenzugehörigkeit jedes einzelnen Sternes durch die allen gemeinsame nach Größe und Richtung gleiche Bewegung zu erkennen gibt, und die in sternarmen Feldern befindlichen sehr sternreichen und konzentrierten Haufen, bei denen die Zahl der möglicherweise falschen Sterne verschwindend klein ist gegenüber der Zahl der Gruppensterne.

Die spektralphotometrische Analyse der Sternspektra vollzieht sich in zwei Schritten von verschiedenem Grade der praktischen Schwierigkeit. Bei dem relativen Vergleich von Sternen untereinander, ohne Bezugnahme auf eine irdische Lichtquelle bekannter Strahlungseigenschaften, braucht man nur darauf zu achten, daß die atmosphärischen und instrumentellen Bedingungen für die zu vergleichenden Sterne die gleichen sind. Das Hauptproblem ist dabei die Gewinnung einer systematisch einwandfreien photometrischen Skala. Als Ergebnis der Messung erhält man die relative spektrale Energieverteilung bezogen auf einen ausgewählten Vergleichssterne oder auf das Mittel einer Gruppe von Vergleichssterne. Man kann daran Untersuchungen anknüpfen, ob und in welchem Umfang sich diese relativen Energieverteilungen durch einen oder mehrere Parameter beschreiben lassen, und welche Beziehung zu anderen Kennzeichen der Sterne (insbesondere dem Spektraltypus und dem Farbenindex) bestehen.

Für die physikalische Ausdeutung aber, d. h. die Zurückführung

der durch diesen ersten Schritt nur beschreibend eingeführten Parameter auf eine wirkliche Zustandsgröße, die effektive Temperatur, ist noch ein zweiter empirischer Schritt notwendig, bei dem man auf wesentlich größere Schwierigkeiten stößt: der absolute Anschluß der Vergleichssterne an den Schwarzen Körper als die irdische Normale der Strahlungseigenschaften. Er wird zweckmäßig in mehrere Teilschritte zerlegt. Welche davon der Astronom selbst macht, und wo er an die Messungen des Physikers anknüpft, ist eine Frage der zweckmäßigen Arbeitsteilung. Prinzipiell ist der echte Schwarze Körper bekannter Temperatur stets das letzte Glied in der Kette, ob man nun mit irgendwelchen Lampen als intermediären Vergleichslichtquellen arbeitet oder ob bei den Messungen „absolut geeichte“ Photozellen oder Thermoelemente verwendet werden. Wir haben es als zweckmäßig und notwendig empfunden, alle Meßeinrichtungen zu schaffen, die es uns ermöglichen, selbst an den Schwarzen Körper bei der Temperatur des Goldschmelzpunktes anzuschließen.

In den Vergleich der Sterne mit dem „künstlichen“ Stern bekannter Strahlungseigenschaften geht als wesentliche Reduktionsgröße die Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre ein; und zwar in ihrem vollen Absolutbetrag, nicht nur, wie bei dem relativen Anschluß der Sterne untereinander und wie bei allen sonstigen photometrischen Untersuchungen, als Zenitreduktion. Für mitteleuropäische Beobachtungsstationen in niedrigen Meereshöhen, mit ihren rasch wechselnden atmosphärischen Bedingungen, erwächst daraus die größte grundsätzliche Schwierigkeit — im Gegensatz zu den nur physikalisch-technischen Schwierigkeiten der Eichung des künstlichen Sternes — die mit sicherem Erfolg nur durch eine Verlegung der Beobachtungsstation in große Höhen überwunden werden kann. Aus diesem Grunde möchten wir die in Göttingen in den letzten Jahren unternommenen Versuche zum absoluten Anschluß nur als vorläufig betrachten, soweit es um dieses nicht durch reine Laboratoriumsmessungen zu bewältigende Zwischenglied geht.

Die unmittelbaren Ergebnisse aller spektralphotometrischen Untersuchungen an Sternspektren sind als Unterlagen für den Theoretiker noch mit einem Übel behaftet: die Lichtschwäche der Objekte verbietet die Verwendung von Spektralapparaten großer Dispersion, die Spektren zeigen daher nur geringe Auflösung, die Messungen erfassen ein durch mehr oder weniger gehäufte und verschmierte Absorptionslinien in verschiedenem Maße gedrücktes



Kontinuum. Die Reduktion auf ungestörtes Kontinuum ist bisher nur bei Sternen vom Sonnentypus möglich; denn nur das Sonnenspektrum ist hinsichtlich Zahl und Intensität der Absorptionslinien in den letzten Jahren so weit analysiert worden, daß der Einfluß ihrer Verschmierung bei geringer Auflösung in den einzelnen Wellenlängenbereichen angegeben werden kann. Für alle anderen Spektralklassen stehen ähnliche detaillierte Untersuchungen über den Einfluß der Absorptionslinien an Hand von Spektren größter Dispersion noch völlig aus.

Die Durchführung solcher Aufgaben, die Instituten mit den größten instrumentellen Hilfsmitteln vorbehalten ist, erscheint umso dringender, als die Theorie des kontinuierlichen Sternspektrums über die ersten Ansätze hinaus so weit entwickelt ist, daß eine Prüfung an der Erfahrung und eine Ableitung der effektiven Temperatur aus der durch die Beobachtung gegebenen spektralen Energieverteilung möglich wäre. Vorerst befriedigt die Gegenüberstellung von Beobachtung und Theorie noch nicht recht, da wir schwer entscheiden können, ob die Gründe für mangelnde Übereinstimmung mehr in dem unzureichenden Beobachtungsmaterial liegen oder in den Unvollkommenheiten der Theorie.

Die Bedeutung der spektralphotometrischen Analyse von Sternspektren und ihre Ausdehnung auf eine möglichst große Zahl von Objekten und einen möglichst weiten Wellenlängenbereich ist in den letzten Jahren noch weiter in den Vordergrund gerückt worden durch die Diskussionen über ein den interstellaren Raum erfüllendes Medium und dessen absorbierende Wirkung. Die „Verfärbung des Lichtes“ der Sterne beim Durchgang durch das interstellare Medium ist eines der großen Schlagworte, dem man in der Literatur gegenwärtig immer wieder begegnet. Mit ganz vereinzelt Ausnahmen stützen sich alle Untersuchungen dieser Art auf Farbenindices und schließen aus den Abweichungen der individuellen Farbenindices von den aus Korrelationen mit anderen Größen (Spektraltypus) ermittelten normalen Farbenindices (dem „Farbexzeß“) auf die Eigenschaften des interstellaren Mediums.

Wenn so das Sternlicht als Sonde verwendet wird, dann ist natürlich Voraussetzung, daß man die ursprünglichen spektralen Eigenschaften des Lichtes selbst in ihrer Abhängigkeit von anderen Parametern und die ganze Variationsbreite dieser Abhängigkeit kennt. Nur dann ist es möglich, das Gesetz der Verfärbung durch das interstellare Medium, d. h. die Wellenlängenabhängigkeit der interstellaren Absorption, aus den Beobachtungen

abzuleiten und daraus Rückschlüsse auf Art und Größe der Teilchen zu ziehen, die das interstellare Medium bilden.

Die natürliche Variationsbreite der aus dem Verlauf des kontinuierlichen Spektrums erschlossenen Farbtemperaturen scheint gerade bei den wegen ihrer hohen Leuchtkraft für die Analyse der Verfärbung bevorzugten frühen Spektraltypen besonders groß zu sein, und wir besitzen noch keineswegs genügend Unterlagen, um zu entscheiden, was „Leuchtkraft“-Effekt ist, d. h. in den Atmosphären der Sterne selbst seinen Ursprung hat, und was Wirkung des interstellaren Mediums.

Zwei Gründe haben unsere Arbeiten, die mit der Diskussion fremden Beobachtungsmaterials von Sternhaufen begonnen hatten, zunächst nach der Seite der Spektralphotometrie einzelner Sterne gelenkt und so zur Aufstellung und Durchführung eines Göttinger „Temperaturprogramms“ geführt: die Unmöglichkeit, mit den vorhandenen instrumentellen Hilfsmitteln das Sternhaufenproblem durch eigene Beobachtungen zu fördern, und die Hoffnung, in der exakten photometrischen Analyse der Spektren der helleren Sterne eine nicht nur dringende sondern auch mit kleineren Instrumenten unter Einsatz aller erreichbaren physikalischen Hilfsmittel lösbare Aufgabe zu finden.

Der die relativen Anschlüsse umfassende Teil des Programms — Vergleich von 35 Fundamentalsternen aller Spektralklassen in einem Netz von 90 paarweisen Verbindungen, an zwei verschiedenen Instrumenten von zwei verschiedenen Beobachtern völlig unabhängig voneinander durchgeführt — liegt abgeschlossen und für die Veröffentlichung bereit vor. Der absolute Anschluß ist noch nicht in all seinen Teilen mit der angestrebten Genauigkeit geglückt, aber doch so weit, daß die Diskrepanz zwischen der bisherigen Annahme über den Nullpunkt des Systems der Farbtemperaturen und dem von den Greenwicher Beobachtern gefundene Wert aufgeklärt werden kann. Ob im ganzen der bisherige Einsatz sich gelohnt hat, kann nicht an den in Zahlen umgesetzten Beobachtungen allein gemessen werden. Wir müssen hoch mit einrechnen all die Anregungen, die wir selbst aus der Beschäftigung mit dem Gegenstand geschöpft haben, und die Dinge, die wir dabei am Rande des Weges gefunden haben.

Über den Bemühungen um das Temperaturproblem ist nun auch die Zeit reif geworden für die Wiederaufnahme des Sternhaufenproblems, das den Ausgangspunkt gebildet hat. Die Errichtung des Hainberg-Observatoriums und seine Ausstattung mit einem leistungsfähigen Instrument mittlerer Größe ermöglicht die

Durchführung photographisch-photometrischer Untersuchungen unter Einbeziehung von Sternen bis zur 15. Größe. Hier galt es vor allem die Leistungsfähigkeit der photographisch-photometrischen Methode so weit zu steigern, daß die Endgrößen auf 1 v. H. verbürgt werden können. Die Praesepe als eine der wenigen Gruppen, deren Mitglieder einzeln bekannt sind, erwies sich als der geeignete Prüfstein für die Methode als solche wie für die Ausdeutung der Ergebnisse im Sinne des eingangs aufgestellten Programms. Eine erste Reihe von Untersuchungen liegt eben abgeschlossen vor. In ihr konnte der Nachweis geführt werden, daß zwischen den Leuchtkräften und Farbenindices der der Hauptreihe angehörigen Sterne eine eindeutige Beziehung besteht, daß nach Abzug der durch die restlichen Beobachtungsfehler bedingten Streuung keine eigentliche „kosmische“ Streuung längs der Hauptreihe des Farben-Helligkeits-Diagramms mehr übrig bleibt. Es wird von großer Wichtigkeit sein, diesen gleichen Nachweis auch noch für andere Gruppen (Plejaden, Hyaden) zu erbringen und zu prüfen, ob es sich in allen Fällen um eine identische Korrelation handelt oder ob der funktionale Zusammenhang zwischen Farbe und Leuchtkraft bei verschiedenen Gruppen durch verschiedene Konstanten bestimmt wird. Denn daraus ergeben sich dann Rückschlüsse auf die Gleichartigkeit oder Verschiedenheit des inneren Aufbaus der Sterne bzw. auf die Entwicklung, welche zusammengehörige Gruppen von Sternen genommen haben.

---

## Photochemische Vorgänge in Kristallen in ihrer Bedeutung für die Photographie.

Von

R. W. Pohl.

In der Herstellung photographischer Platten und Filme sind in den beiden letzten Jahrzehnten große Fortschritte erzielt worden. Man hat die Empfindlichkeit der Emulsionen erheblich gesteigert, man kann heute gut mit rotem und mit ultrarotem Licht photographieren und der Farbfilm ist längst über das Versuchsstadium hinaus gelangt. Alle diese Leistungen verdankt man der Industrie und der Arbeit ihrer Laboratorien. Angesichts dieser jedem Laien bekannten Fortschritte sollte man glauben, daß über die Grundlage der Photographie vollständige Klarheit herrscht. Das ist aber keineswegs der Fall. Man liest zwar in jedem Schulbuch, die Photographie beruhe auf der Tatsache, daß die Halogensalze des Silbers, insbesondere AgBr durch Licht zersetzt werden. Aber diese Behauptung ist heute zum mindesten sehr zweifelhaft. Man verwechselt hier die Silbersalze mit dem komplizierten System der photographischen Emulsionen. Diese enthalten winzige, fein verteilte Silbersalzkristalle in einem organischen Bindemittel eingebettet und dessen Zusätze sind für die Eigenschaften des Filmes oder der Platte von ausschlaggebender Bedeutung. Die Lichtempfindlichkeit eines reinen AgBr-Kristalles für sich allein hat noch niemand beobachten können. Alle Angaben über die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze betreffen Fälle, in denen zum mindesten die Oberfläche der Kristalle nicht frei von fremden Molekülen war. — Wir haben in den letzten Jahren experimentelle Hilfsmittel kennengelernt, die diese grundsätzliche Frage nach der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze anzugreifen erlauben. Darüber soll kurz berichtet werden.

Das Absorptionsspektrum des AgBr erstreckt sich bis ins sichtbare Spektralgebiet herein. Man schreibt die hier auftretende Lichtabsorption einem Übergang des Elektrons vom negativen Bromion zum positiven Silberion zu. Durch solche Übergänge sollen als erstes photochemisches Reaktionsprodukt neutrale Silberatome entstehen, die dann in sekundären Vorgängen zur Bildung chemisch

entwicklungsfähiger Silberkeime führen. — Die entsprechenden Überlegungen kann man statt für die Silber- auch für die Alkalihalogenide anstellen, z. B. für KBr. Die Lichtabsorption dieses Salzes erstreckt sich zwar nicht bis ins sichtbare Spektralgebiet, wohl aber in das noch bequem zugängliche Ultraviolett. Diese Alkalisalze lassen sich chemisch sehr rein in Form großer klarer, durchsichtiger Einkristalle herstellen, und damit erreicht man einen wesentlichen Vorteil. Man kann das primäre photochemische Reaktionsprodukt, das dem latenten Bild der Platte entspricht, in Kristallen hinreichender Dicke ohne weiteres sehen. Ein KBr-Kristall z. B. von einigen cm Dicke wird deutlich blau gefärbt, ohne daß man von den normalen Belichtungsbedingungen einer hochempfindlichen photographischen Platte abzuweichen braucht. (D. h. man hat in beiden Fällen nur rund  $10^{14}$  Lichtquanten im  $\text{cm}^3$  des durchstrahlten Salzes zur Absorption zu bringen.)

Die eben genannte Blaufärbung entsteht durch neutrale Kaliumatome, die sich unter Einwirkung des Lichtes bilden und mit der Gitterumgebung eine lose Adsorptionsbildung eingehen. Man nennt derartige Alkaliatome kurz „Farbzentren“. Man kann also in KBr-Kristallen — wir wollen bei diesem, dem AgBr entsprechenden Beispiel bleiben — die primäre, in den dünnen photographischen Emulsionen unsichtbare oder latente Lichtwirkung direkt optisch nachweisen. Man ist jetzt nicht mehr auf das Hilfsmittel der chemischen Entwicklung angewiesen, man braucht nicht nachträglich die primär vom Licht abgeschiedenen Silbermengen durch chemische Anlagerung weiteren Silbers um viele Zehnerpotenzen zu vergrößern.

Das Absorptionsspektrum der Farbzentren, also der vom Licht geschaffenen, lose gebundenen, neutralen Kaliumatome ist vom ultravioletten Absorptionsgebiet des KBr selbst durch einen weiten absorptionsfreien Spektralbereich getrennt. Infolgedessen bietet die optische Bestimmung der Zahl der Farbzentren aus der Größe der optischen Absorption keine Schwierigkeiten. Man kann jedoch diese optische Untersuchung der latenten Lichtwirkung an Empfindlichkeit noch durch ein zweites physikalisches Verfahren übertreffen. Man kann durch Absorption sichtbaren Lichtes aus den Farbzentren Elektronen ablösen und mit ihnen im Kristall einen lichtelektrischen Strom erzeugen. So kann man die latente Lichtwirkung selbst dann noch nachweisen, wenn sie auch in einem Kristall von ca. 1 cm Dicke keine dem Auge noch erkennbare Farbzentrenbildung zeigt.

Die Alkalisalze liefern uns also in großen Einkristallen Modellversuche für das, was in den winzigen Bromsilberkristallen einer photographischen Emulsion vor sich gehen kann. Diese Modellversuche lassen sich mit sehr empfindlichen Physikalischen Methoden ausführen, frei vom komplizierten Hilfsmittel der chemischen Entwicklung. — Diese Modellversuche haben nun zu einigen bemerkenswerten Ergebnissen geführt:

1. Je reiner die Kristalle, desto geringer ist ihre photochemische Empfindlichkeit, d. h. desto kleiner die Menge der K-Atome, die man mit Lichtabsorption im Ultravioletten erzeugen kann.

2. Die im Ultravioletten brauchbare Lichtabsorption ist in allen Fällen so klein, daß sie nicht unbedingt dem reinen KBr zugeschrieben werden muß. Sie kann vielmehr ebenso gut von den unvermeidlichen Fremdmolekülen (Konzentration ca.  $1:10^6$ ) herrühren.

3. Zu den Fremdmolekülen, deren völlige Ausschaltung auch bei großen Bemühungen um die Herstellung „reiner“ Kristalle nicht gelingt, gehören z. B. KH und  $K_2O$ .

4. Fügt man diese Moleküle den KBr-Kristallen absichtlich zu, in Konzentrationen von etwa  $10^{-4}$  abwärts, so bekommt man Kristalle von hervorragender Lichtempfindlichkeit, die Kristalle sind weitgehend sensibilisiert worden. Auch ist die Lichtabsorption dieser wirksamen Zusätze vollständig definiert, beide haben eine einheitliche, gut bekannte Absorptionsbande. Diese liegt gerade in dem Spektralgebiet, das man bei angeblich reinen Kristallen für photochemische Untersuchungen anwenden muß. Die dort in „reinen“ Kristallen benutzte Lichtabsorption kann also sehr leicht von spurenweisen Resten von HK,  $K_2O$  und vielen anderen noch unbekanntem Fremdmolekülen herrühren, die im KBr-Kristall eingebaut sind.

5. Nach diesen optisch und elektrisch ausgeführten Modellversuchen ist es mehr als zweifelhaft, ob ein reiner KBr-Kristall überhaupt photochemisch verändert werden kann. Der oben erwähnte Elektronenübergang vom Halogenanion zum Metallkation wird wohl stattfinden, aber sofort unter Energiezerstreuung wieder rückgängig gemacht werden.

Diese Ergebnisse der Modellversuche an KBr- und den übrigen Alkalihalogeniden sind jetzt sinngemäß auf AgBr usw. zu übertragen. Das würde besagen: Reine AgBr-Kristalle werden überhaupt durch das Licht nicht photochemisch verändert. Unerlässlich ist die Anwesenheit fremder, im einzelnen noch unbekannter Mole-

küle. Am wirksamsten wären diese wie in den Alkalihalogenidkristallen unter Mischkristallbildung einzubauen. Aber es kann schon vollauf eine Adsorption fremder Moleküle genügen, sei es an der Oberfläche der Kristalle oder an inneren Spalten und Fehlerstellen. Man weiß seit langem, daß AgBr-Einkristalle selbst im Sonnenlicht nur oberflächlich zersetzt werden, und daß die photochemische Empfindlichkeit steigt, wenn man das Kristallgefüge durch mechanische Beanspruchungen stört. Jede äußere und innere Oberfläche ermöglicht die Ausbildung von Adsorptionsverbindungen und in hervorragendem Maße ist das bei den Mikrokristallen in den photographischen Emulsionen der Fall. Wahrscheinlich ist also das AgBr in der photographischen Emulsion nur das Rohmaterial oder die Grundsubstanz, auf der im technischen „Reifungsprozeß“ durch sekundäre Adsorptions- und Reaktionsprozesse chemische Inhomogenitäten entstehen und damit instabile und photochemisch empfindliche Moleküle. Ein homogener AgBr-Einkristall wird in seinem Innern wohl schwerlich durch Licht verändert werden können. Chemische Inhomogenitäten scheinen für die Lichtempfindlichkeit unerlässlich zu sein. — Die Fortsetzung der oben beschriebenen Modellversuche wird hoffentlich die hier dargelegten und in Fachkreisen oft diskutierten Fragen zur Entscheidung bringen.

---

# Betrachtungen zur Mechanik der freien Atmosphäre.

Von

L. Prandtl.

1. Die Fortschritte, die im letzten Jahrzehnt in der Strömungslehre, besonders im Hinblick auf die quantitative Erfassung der turbulenten Strömungen, aber auch im Bezug auf die rechnerische Beherrschung von reibungslosen Vorgängen, erzielt worden sind, ließen es lohnend erscheinen, die gewonnenen Methoden auch auf die Strömungsvorgänge in der freien Atmosphäre anzuwenden. Es kommen dabei gegenüber den gewöhnlichen hydrodynamischen und aerodynamischen Vorgängen hauptsächlich zwei Dinge neu hinzu, einmal die veränderliche Dichte und dann die Erddrehung. Soweit es sich bei der veränderlichen Dichte um die Wirkung der Erdschwere auf eine homogene (d. h. adiabatisch geschichtete) Luftmasse handelt, ist diese kaum eine grundsätzliche Erschwerung, sondern macht nur die Formeln etwas weniger einfach. Die eigentlichen meteorologischen Vorgänge werden aber gerade beherrscht von den Inhomogenitäten der Dichteverteilung, d. h. von den durch Temperaturunterschiede hervorgerufenen Dichteunterschieden an räumlich auseinanderliegenden Stellen gleichen Druckes. Durch die Inhomogenität wird eine strenge rechnerische Erfassung sofort sehr verwickelt. Da aber die Dichteunterschiede auf den Flächen gleichen Druckes (Isobarenflächen) meist nicht sehr groß sind, macht man in den berechneten Beschleunigungen keinen großen Fehler, wenn man in den Trägheitsgliedern die Dichte als vorgegebene Funktion des Druckes — oder, was nicht viel Unterschied macht, als vorgegebene Funktion der Höhe über dem Erdboden — annimmt. Im Schwereglied muß natürlich die wirklich vorhandene Inhomogenität zutage kommen und wird hier, um nicht zweierlei Dichten in derselben Gleichung in Erscheinung treten zu lassen, einfach als ein zusätzliches Kraftfeld eingeführt. Dadurch ist eine solche Vereinfachung des Rechenschemas gewonnen, daß auch verschiedene verwickeltere Aufgaben bewältigt werden können. Wenn man auf diese Weise Näherungswerte für die gesuchten Größen gewonnen hat, so ist es grundsätzlich immer noch möglich, mit



Hilfe dieser Näherungswerte die ursprünglichen Gleichungen zu verbessern und in einem zweiten Verfahren bessere Näherungen zu gewinnen.

Als ganz beherrschend für den Ablauf der meteorologischen Vorgänge erweist sich der Umstand, daß diese Vorgänge auf der um ihre Achse rotierenden Erde vor sich gehen. Bekanntlich hat man beim Übergang vom nichtrotierenden zum rotierenden Bezugssystem die ablenkende Kraft der Erddrehung, die sogenannte Corioliskraft, einzuführen, die bei freien wagrechten Bewegungen auf der Nordhalbkugel eine Ablenkung nach rechts, auf der Südhalbkugel eine Ablenkung nach links verursacht und sich bei erzwungenen Bewegungen als ein entsprechend seitwärts gerichteter Drang der bewegten Masse äußert. Es gibt eine gute Vorstellung von der Größe dieser Ablenkung, wenn man dabei den Begriff des „Pendeltages“ einführt. Darunter ist verstanden die Zeit, die ein FOUCAULT'sches Pendel braucht, um einen Winkel von  $360^\circ$  zurückzulegen. Der Pendeltag stimmt an den Polen mit dem Sterntag überein und ist an einem Ort mit der geographischen Breite  $\varphi$  gleich einem Sterntag dividiert durch  $\sin \varphi$  (also unter  $30^\circ$  Breite mit  $\sin \varphi = 0,5$  gleich 2 Sterntagen, unterm Äquator, wo das FOUCAULT'sche Pendel sich nicht dreht, von unendlicher Dauer). Die Ablenkung eines frei in wagrechter Richtung bewegten Massenpunktes durch die Erddrehung erfolgt nun in einer solchen Stärke, daß der Massenpunkt in einem halben Pendeltag einen vollen Kreis („Trägheitskreis“) beschreibt, auf der Nordhalbkugel im Uhrzeigersinn, auf der Südhalbkugel in entgegengesetzter Umlaufsrichtung<sup>1)</sup>. Man erkennt daraus, daß überall dort, wo eine Luftmasse mehr als ein paar Stunden in derselben Richtung weiter fortschreitet, irgendwelche Kräfte vorhanden sein müssen, die diese Bewegung erzwingen. In den meisten Fällen sind es Druckunterschiede, in der Nähe des Bodens können es auch Kräfte der turbulenten Scheinreibung sein. Diese Kräfte stehen, wie seit langem bekannt, senkrecht auf der Bewegungsrichtung und sind für die Volumeneinheit  $= 2 \rho \omega \sin \varphi w$  (mit  $\rho =$  Dichte,  $\omega =$  Winkelgeschwindigkeit der Erde und  $w =$  Windgeschwindigkeit). Die Änderungen der Ge-

1) Die Beschreibung der freien wagrechten Bewegung durch den Trägheitskreis stellt, wie bemerkt werden möge, nur eine Annäherung dar, die solange richtig ist, als bei dieser Bewegung die prozentuale Änderung von  $\sin \varphi$  bedeutungslos bleibt. In der Äquatornähe ergeben sich Bahnen, deren Krümmung mit dem Abstand vom Äquator proportional ist, also in erster Näherung Kurven vom Typ der *Elastica*, vgl. Fig. 3 S. 198 in meinem Beitrag zur Bjerknæs-Festschrift 1932 (1).

schwindigkeit für ein individuelles Teilchen sind bei den meisten meteorologischen Großvorgängen so gering, daß sie beim Ansatz der Bewegungsgleichungen ganz außer Ansatz bleiben können, sodaß man als einziges Beschleunigungs- oder Trägheitsglied das Coriolisglied hat (Gleichgewicht des Druckfeldes usw. mit den ablenkenden Kräften der Erddrehung). Wo diese Gleichheit bei meteorologischen Vorgängen kleineren Ausmaßes nicht erreicht ist, da überlagern sich häufig Bewegungen entlang einem Trägheitskreis über die fortschreitende Bewegung. Bei den Meeresströmungen, für die ganz entsprechende Gesetze gelten, hat man Derartiges beobachtet.

Es ist im übrigen auch für die Klärung der Anschauung von Nutzen, sich zu überlegen, welche Bewegungen eine an die Stelle der Atmosphäre gesetzte Wassermasse ausführen könnte. Man hat hier statt des allmählichen Übergangs zu immer geringeren Dichten ein plötzliches Ende der Dichteverteilung an dem freien Wasserspiegel, was übersichtlichere Verhältnisse ergibt. Soweit man den Meeresgrund als wagrecht ansehen kann (es soll ja nicht das wirkliche Meer, sondern ein gedanklicher Ersatz für das Luftmeer sein) und solange man von Reibungsvorgängen absieht, ergibt sich das auf den ersten Augenblick sehr merkwürdige Resultat, daß durch das Hinzutreten der Corioliskraft ein Gleichgewicht auch bei nicht-wagrechttem Wasserspiegel möglich ist, wenn nur die Spiegelneigungen innerhalb gewisser mäßiger Grenzen bleiben. Die Gestalt der Höhenschichtenkarte der Wasseroberfläche ist dabei ganz willkürlich, es gehört nur zu jedem Zustand der Oberfläche ein Strömungszustand, bei dem das Wasser den Schichtlinien der Höhenschichtenkarte entlang fließt. Dieses Resultat trifft allerdings genau genommen nur zu für Gebiete von mäßiger Ausdehnung, innerhalb derer man die Änderung von  $\sin \varphi$  vernachlässigen kann. Es wird aber auch für die ganze Erde brauchbar, wenn man die Wassertiefe nicht konstant, sondern proportional  $\sin \varphi$  setzt (in diesem Fall ergibt sich für die Strömung eine Stromfunktion  $\psi = \frac{H}{2\omega \sin \varphi} \cdot z$ , wo  $z$  die Ordinate des Wasserspiegels und  $H$  die Wassertiefe ist). In Anwendung auf die Meteorologie, wo an Stelle des einen Wasserspiegels eine irgendwie gestaltete stabile Schichtung von Luftmassen verschiedener potentieller Temperatur<sup>1)</sup> tritt, können wir hieraus schließen, daß Hoch- und Tiefdruckgebiete in

1) darstellbar durch eine Vielzahl von solchen Spiegeln!

beliebiger Gestalt nebeneinander bestehen können und bei Abwesenheit von Reibung und anderen störenden Einflüssen sich beliebig lang erhalten würden. Wenn es nun Vorgänge gibt, die derartige Strömungsgebilde zu schaffen imstande sind, so erkennt man, daß im Verlauf von längerer Zeit erhebliche Energiemengen in diesen Gebilden gespeichert werden können.

2. Wenn wir jetzt an die Einflüsse der Reibung denken, so ist festzustellen, daß der Bodenwind unter der Einwirkung der Reibung eine Komponente in der Richtung des Druckgefälles erhält, während die Strömung ohne Reibungseinfluß den Isobaren entlang verläuft. Wenn wir die aus der Bodenreibung entspringenden Vorgänge zunächst wieder an dem Bild der Wassermasse verfolgen, so sehen wir jetzt, daß der in der Richtung des Druckgefälles verlaufende Anteil der Strömung in Bodennähe immer so fließt, daß er die vorhandenen Höhenunterschiede des freien Wasserspiegels abbaut. Es ist also mit Berücksichtigung der Bodenreibung das früher angegebene Strömungssystem nicht von beliebig langer Dauer, sondern es folgt im Laufe einer längeren Zeit eine gänzliche Beruhigung der vorher vorhandenen Umläufe lediglich durch den Wassertransport in der Bodenschicht. Es wird also durch den Mechanismus, den die Corioliskraft in das System hineinbringt, die ganze kinetische und potentielle Energie, die vorher vorhanden war, in Reibung der Bodenschichten, also bei der Anwendung auf die Meteorologie in „Windarbeit“ umgesetzt. Die Entziehung der kinetischen Energie erfolgt dabei in den bodenfernen Schichten unter allmählicher Versetzung der einzelnen strömenden Teilchen quer zu den Niveaulinien, ohne daß diese Teilchen von irgendwelchen Reibungsvorgängen ergriffen würden.

Der Mechanismus des Entstehens oder Entziehens von Geschwindigkeit in einem rotierenden Flüssigkeitssystem mag noch etwas mehr im einzelnen betrachtet werden. Um den Vorgang möglichst einfach darzustellen, soll angenommen werden, daß eine Luftmasse, die ursprünglich in Ruhe war, durch irgendwelche Ursachen in der  $x$ -Richtung in Bewegung gesetzt werden möge. Ist  $u = \frac{dx}{dt}$  die augenblickliche Geschwindigkeit in dieser Richtung, so entspricht ihr nach dem Satz von Coriolis eine Beschleunigung in der  $y$ -Richtung

$$\frac{dv}{dt} = -2\omega \sin \varphi \frac{dx}{dt}.$$

Diese Gleichung läßt sich, da innerhalb mäßiger Bereiche  $\sin \varphi$  als Konstante behandelt werden kann, sofort integrieren zu

$$v = -2\omega \sin \varphi (x - x_0),$$

wobei  $x_0$  die Ausgangslage des Teilchens bedeutet, in der dieses in Ruhe war. Man sieht also, daß der Verschiebung  $x - x_0$  eine Geschwindigkeit des ursprünglich in Ruhe befindlichen Mediums senkrecht zur Verschiebungsrichtung entspricht. Diese Beziehung ist für das Verständnis meteorologischer Vorgänge sehr wertvoll. Nimmt man z. B. an, daß in einer Cumuluswolke Luft aus einer niedrigeren Schicht in eine höhere Schicht aufsteigt, so werden in der niederen Schicht benachbarte Luftteile nachströmen, um den Platz auszufüllen, den die Aufstiegsmasse vorher eingenommen hatte, und in der oberen Schicht werden die Luftteile, die vorher an dem Platze waren, durch die Aufstiegsmasse nach den Seiten hin abgedrängt. Man erkennt leicht, daß durch diesen Vorgang in den unteren Schichten ein zyklonales, in den oberen Schichten ein antizyklonales Strömungsfeld entstanden ist. Diesen Strömungsfeldern entsprechen auch die nach Coriolis zugehörigen Druckfelder. Es wird also der Druck am ursprünglichen Ort der Aufstiegsmassen und in seiner Nachbarschaft gegenüber gleich hohen Schichten weiter ab gefallen sein und am neuen Ort der Aufstiegsmassen wird er gestiegen sein. Es kommt also durch Vermittlung der Corioliskraft eine Art elastische Gegenwirkung zustande, die sich der Fortsetzung des Vorganges bis zu einem gewissen Grade entgegenstemmt. Wenn also noch weitere Aufstiegsmassen folgen, so müssen diese das entgegenwirkende Druckfeld überwinden und somit mehr Arbeit leisten als die ersten. Dies ist in genauem Einklang damit, daß zu dem erneuten Zuwachs an Umlaufgeschwindigkeit ein Zuwachs der kinetischen Energie entsprechend dem Quadrat der Geschwindigkeit gehört. Die nähere Durchrechnung solcher Vorgänge (5) zeigt, daß bei stabiler Schichtung die wagrechte Ausdehnung der Ausgleichsvorgänge ziemlich bedeutend ist. Man kann sich also leicht davon Rechenschaft geben, daß dadurch, daß auf einem größeren Gebiet überall solche Aufstiegsmassen an der Arbeit sind, eine ausgedehnte Umlaufbewegung entstehen kann, die in der unteren Schicht ein Tiefdruckgebiet, in der oberen Schicht ein Hochdruckgebiet darstellt, deren jedes solange bestehen bleibt, bis es durch irgendwelche entgegengesetzte wagrechte Durchmesseränderungen wieder abgebaut wird.

Wenn die Temperatur einer Luftmasse von Süden nach Norden

abnimmt, die in gleicher Höhe vorhandenen Dichten also nach Norden hin zunehmen, so ändert sich dadurch der Druckgradient mit der Höhe. Dies hat wieder im Gefolge, daß die höheren Schichten schneller in westöstlicher Richtung wandern als die unteren. Wenn wir nun das im vorigen Absatz beschriebene Strömungsgebilde betrachten und eine Temperaturverteilung der angegebenen Art als vorhanden annehmen, dann wird das obere Hochdruckgebiet allmählich über dem unteren Tiefdruckgebiet nach Osten herausgeschoben und tritt hier als selbständiges Gebilde auf, das jetzt seine Wirkung bis zum Boden herunter erstreckt, während gleichzeitig das Tiefdruckgebiet, dessen Druckfeld vorher durch dasjenige des Hochdruckgebietes abgeschwächt war, nun ebenfalls zu stärkerer Entfaltung kommt. Bleibt in dem Tiefdruckgebiet die vorherige Aufstiegstendenz bestehen, so kann es sich immer mehr verstärken und im Laufe der Zeit erhebliche Windstärken ansammeln. Hört aber der thermische Auftrieb auf, so wird es in kurzer Frist (1 bis 2 Tage) durch Reibung bis auf einen schwachen Rest aufgezehrt sein.

Natürlich ist bei genauerem Zusehen alles sehr viel verwickelter. Der ursprünglich vorhandene südnördliche Temperaturabfall wird durch die umlaufende Strömung mit der Zeit mehr und mehr in einen Temperaturfall von Osten nach Westen in den unteren Schichten und von Westen nach Osten in den oberen Schichten umgewandelt. Unter Berücksichtigung des Voreilens des oberen Hochdruckgebietes ergibt sich also auf der Vorderseite des Tiefs eine Erwärmung in kleinen und großen Höhen mit einer nichterwärmten Zwischenschicht, was zu neuen Aufstiegsvorgängen Anlaß gibt. Hiermit dürfte das starke Vorrücken mancher Tiefs entlang der Isothermen der Großwetterlage in Zusammenhang zu bringen sein. Die rechnerische Verfolgung derartiger Vorgänge ist erst in den Anfängen, verspricht aber allerhand lehrreiche Aufschlüsse für das Verständnis des Wettergeschehens zu liefern.

3. Etwas weiter ist bisher die Behandlung der Frage nach der großen Zirkulation der Atmosphäre gediehen. Wir haben uns die folgende Frage vorgelegt, die ganz auf das Gebiet der Strömungsmechanik zurückgeführt ist: Eine volumbeständige Flüssigkeit bedecke in gleichmäßiger Höhe  $H$  einen rotierenden Planeten. Es sei (entsprechend den in Wirklichkeit vorhandenen Temperaturunterschieden) zusätzlich zur gewöhnlichen Schwere ein Kraftfeld vorhanden, das die Flüssigkeit in der Umgebung des Äquators nach oben, in den höheren Breiten aber nach unten zu ziehen be-

strebt ist. Welche Art Strömung stellt sich ein, wenn angenommen wird, daß durch irgendwelche nicht näher beschriebenen Vorgänge eine vertikale Durchmischung der Flüssigkeit von passender Stärke vor sich geht? (5) Die Antwort, die in der verdienstvollen Dissertation von Dr. F. KROPATSCHEK (2) erarbeitet ist, ist so ausgefallen, daß trotz der starken Vereinfachung der Aufgabe bereits die wesentlichen Kennzeichen der in Wirklichkeit beobachteten Zirkulation wiedergefunden wurden. Am Boden ergibt sich in unmittelbarer Nähe des Äquators Windstille, in einem Gürtel zu beiden Seiten des Äquators eine Passatregion mit Nordostwinden auf der Nordhalbkugel und Südostwinden auf der Südhalbkugel. Es folgt eine Zone von Windstille und hohem Druck und von da ab ein süd-

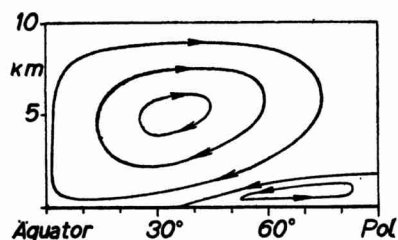
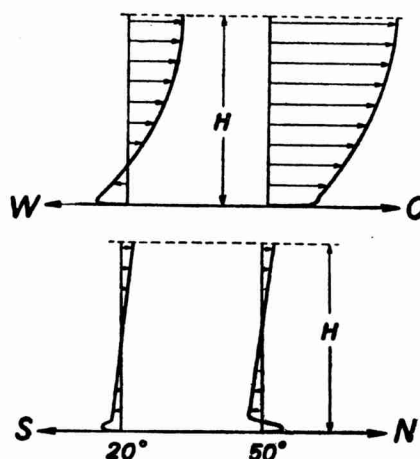


Abb. 1 (links)  
Meridionale Zirkulation.

Abb. 2 (rechts)  
Geschwindigkeitsprofile.



nördlicher Druckabfall mit den entsprechenden Südwestwinden am Boden auf der Nordhalbkugel und Nordwestwinden auf der Südhalbkugel. Die Polarfront trat bei der Einfachheit des Kräftechemas nicht auf. Die Winde in der Höhe sind abgesehen vom Äquator, wo Windstille herrscht, durchweg reine Westwinde mit nach oben und nach den Polen hin zunehmender Stärke, was ebenfalls mit den Beobachtungen übereinstimmt. Über dieses Windsystem lagert sich nun eine schwache meridionale Zirkulationsbewegung, die im wesentlichen ein Aufsteigen über der Passatregion und ein Absteigen in den höheren Breiten entsprechend dem Kraftfeld liefert. Darüber lagert sich noch eine flache Gegenzirkulation, die durch die Windablenkung in Bodennähe in den höheren Breiten verursacht ist, vgl. Abb. 1. Zwei Profile der West-Ost-Komponente und der Süd-Nord-Komponente sind in Abb. 2 dargestellt. Es steht natürlich nichts im Wege, ein Kraftfeld an-

zunehmen, das den wirklichen Bedingungen in der Atmosphäre noch besser angepaßt ist als das hier angenommene, und außerdem mit einer nach oben hin abnehmenden Dichte zu rechnen, wobei dann auch noch die Stärke des Vertikalaustausches, der hier die Zyklontätigkeit mit einschließt, in die richtige Abhängigkeit von der Breite gebracht werden müßte. Es ist zu erwarten, daß dann auch das für die allgemeine Zirkulation erhaltene Schema noch besser mit dem beobachteten übereinstimmen würde. Jedoch würde die Durchführung dieser Rechnungen wesentlich mehr Mühe kosten als dies bei dem einfachen Beispiel der Fall war.

In Wirklichkeit wird die atmosphärische Zirkulation durch den Wechsel von Land und Wasser, besonders aber durch die hohen Kettengebirge stark gestört. Es ist deshalb wichtig, auch das Problem der Strömung einer geschichteten Luftmasse über einem Bergücken rechnerisch zu verfolgen. Derartige Rechnungen sind im Gange, aber noch nicht bis zu den Endresultaten gediehen.

4. In der Erforschung der technischen Strömungen haben jederzeit Versuche, besonders auch Modellversuche, eine große Rolle gespielt, um diejenigen Dinge aufzuklären, die mit der Rechnung nicht bewältigt werden können. In der Meteorologie ist man in diesem Punkt im allgemeinen auf die Beobachtung der Natur selbst angewiesen, die uns leider nicht den Gefallen tut, uns irgendwelche einfachen Schulfälle vorzuführen, sondern bei der alle möglichen, zum Teil schwer erfaßbaren Einflüsse mit im Spiel sind. Ein richtiger Modellversuch mit Abnahme der Dichte nach oben wäre nur ausführbar, wenn man imstande wäre, in dem Versuchsapparat die Schwerkraft auf etwa das Zehn- bis Fünfzigtausendfache zu steigern, sodaß die Troposphäre im Modell eine Höhe von 1 m bzw. 20 cm haben würde. Da uns dieses Mittel nicht zur Verfügung steht, sind alle Vorgänge, bei denen die Dichteänderungen wesentlich sind, vom Modellversuch ausgeschlossen. Es bleiben immerhin noch solche Vorgänge übrig, bei denen die Strömung einer volumbeständigen Flüssigkeit, sei es mit gleichförmiger Dichte oder mit Dichteunterschieden, ein genügend wirklichkeitstreues Bild ergeben. Es ist in dem von mir geleiteten Institut mit solchen Modellversuchen bereits begonnen worden, bei denen es sich darum handelt, die Bewegung einer Flüssigkeit in einer anderen von um ein Geringes verschiedenen Dichte zu studieren. Es sind Modellversuche für einen Kaltlufteinbruch sowie solche über die Ausbreitung einer Cumuluswolke an einer Stabilitätsschicht mit Salzlösungen von verschiedenen Salzgehalt durch-



geführt worden (4). Eine weitere Problemstellung ist das Studium der Flüssigkeitsbewegungen in einem rotierenden Gefäß, wofür im Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung ein „rotierendes Laboratorium“ zur Verfügung steht, ein mit allem Nötigen ausgestatteter Raum, der um eine vertikale Achse umlaufen kann. In diesem Raum kann irgendein Versuch aufgebaut werden und der Beobachter nimmt selbst an der Rotation mit teil, sodaß der Eindruck von den zu beobachtenden Strömungen genau der ist, wie ein Beobachter auf der rotierenden Erde ihn hat. Unter anderem haben wir hier Versuche mit einem kreisrunden Becken mit ebenen Boden gemacht, das etwa 10 cm hoch mit Wasser gefüllt war.



Abb. 3. Tiefdruckgebiet\*).



Abb. 4. Hochdruckgebiet.

Wenn man den Raum rotieren läßt und zunächst abwartet, bis das Wasser relativ zu dem Becken zur Ruhe gekommen ist, dann stellt sich nach einer plötzlichen Verminderung der Drehgeschwindigkeit eine Bodenströmung ein, die spiralig nach innen verläuft und somit dem Windsystem eines Tiefdruckgebietes entspricht. Vermehrt man jedoch die Drehzahl, so erhält man entsprechend das Windsystem eines Hochdruckgebietes mit spiralig nach außen verlaufender Bodenströmung. (Im ersteren Fall rotiert die Wassermasse relativ zum Boden in der Richtung der „Erddrehung“, im anderen Fall entgegengesetzt zur Erddrehung, wie es bei den Tief-

\*) Abb. 3 ist durch ein Versehen seitenverkehrt wiedergegeben.



druckgebieten und Hochdruckgebieten der Fall ist.) Die Beobachtung der Bodenströmung geschieht dadurch, daß kleine Kristalle von Kaliumpermanganat auf den Boden des Gefäßes gestreut werden, die sich dann unter Erzeugung einer Farbfahne auflösen. Die beiden Bilder 3 und 4 zeigen diese Erscheinung. Allerdings sind sie nicht so wie oben angegeben, sondern nach raschem Übergang von der Drehung zur völligen Ruhe bzw. von der Ruhe zur Drehung aufgenommen, was aber an der beobachteten Strömungsform praktisch nichts ändert. Die Ablenkung der Farbfahnen ist hier etwa  $45^{\circ}$ , wie es auch nach der Theorie der hier vorhanden gewesenen laminaren Strömung entspricht. Bei der turbulenten Strömung, die auch bei den Versuchen erreicht werden kann, sind die Ablenkungen etwas geringer, wie das auch in der Atmosphäre der Fall ist. Die Farbfahnen sind jedoch hier unruhig und werden wolkig auseinandergerissen und geben keine so klaren Bilder. Es ist beabsichtigt, mit Hilfe dieser Einrichtung eine Reihe von weiteren typischen Vorgängen zu studieren. Hierüber mag bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden.

#### Schrifttum.

- 1) L. PRANDTL: Meteorologische Anwendungen der Strömungslehre. Bjerknes-Festschrift der „Beitr. z. Phys. d. fr. Atmosphäre“, Bd. XIX, S. 188, 1932.
  - 2) F. KROPATSCHEK: Die Mechanik der großen Zirkulation der Atmosphäre. Beitr. z. Phys. d. fr. Atmosphäre, Bd. XXII, S. 272, 1935.
  - 3) L. ROUX: Turbulente Windströmungen auf der rauhen Erdoberfläche. Zeitschr. f. Geophysik, Jahrgang XI, S. 165, 1935.
  - 4) V. M. GHATAGE: Modellversuche über die gegenseitige Bewegung von Luftmassen verschiedener Temperaturen. Diss. Göttingen 1936.
  - 5) L. PRANDTL: Beiträge zur Mechanik der Atmosphäre. Bericht an den Internationalen Meteorologie-Kongreß in Edinburgh 1936, erscheint 1937 in den Berichten der „Union Géodésique et Géophysique internationale“, Paris.
-

**Über die Notwendigkeit und Möglichkeiten  
vom Studium der Physiologie des Organismus aus  
zum wirklichen Verständnis der Organfunktionen  
vordringen.**

Von

**H. Rein.**

Die Grundlage allen Lebensgeschehens ist die Aufspaltung energiereicher, hochmolekularer Stoffe in kleinemolekulare energiearme Endprodukte. Dabei wird Wärme, sowie mechanische und elektrische Energie frei und nutzbar gemacht und osmotische Arbeit verschiedenster Art geleistet. Die Voraussetzung für das Leben jeder Zelle bleibt somit die Möglichkeit des Stoffaustausches, der Stoffwechsel. Das Studium solchen Stoffwechsels und der zwangsläufig von ihm gesteuerten Erscheinungen stellt somit eine der aussichtsreichsten Bemühungen dar, in die Lebensvorgänge von Zellen und Geweben überhaupt einen Einblick zu gewinnen. Die Schwierigkeit solches Studiums liegt in der Labilität des zu untersuchenden Objekts: der Zellen und Gewebe. Der einfache Einsatz von chemischen Methoden kann nur unter besonderen Umständen direkt brauchbare Ergebnisse erbringen. Und dennoch verdanken wir grundlegende Feststellungen jenen Methoden, welche unter mehr oder weniger gelungener „Fixierung“ eines bestimmten, im Experiment erzwungenen Funktionszustandes der Gewebe — die Fixierung erfolgt beispielsweise durch plötzliche Gefrierung mit flüssiger Luft — unter mechanischer Zerstörung der Zellen, durch chemische Analyse des toten Gewebsbreies nach bestimmten Stoffen fahnden. Auf diese Weise haben EMBDEN, MEIERHOF u. a. namentlich die Stoffumsetzungen im Muskelgewebe bei der Muskelarbeit zu klären versucht. Neben manchen wichtigen Erkenntnissen über die intravitale Bildung bestimmter Stoffe haben diese Versuche bisher begreiflicherweise nur zu Hypothesen geführt, über deren Brauchbarkeit trotz jahrzehntelanger Arbeit noch immer größte Unsicherheit herrscht. Andere Wege wurden von WARBURG be-

schritten. Seine genialen Verfahren gestatten in der Tat quantitative Untersuchungen bestimmter chemischer Reaktionen am *lebenden*, allerdings aus dem normalen Zusammenhang genommenen Gewebe. Sie wurden eine Quelle der Erkenntnis für die Rolle der katalytischen Umsetzungen in der lebenden Substanz. Gerade aber die Einsichten in die katalytische Natur aller chemischen Prozesse der lebenden Zelle mahnen nunmehr zur größten Vorsicht bei der Übertragung von Befunden, die an zerstörtem Gewebe erhoben werden, auf die Vorgänge in der intakten Zelle. Bei jeder Zerstörung müssen Fermente an Orte und Substanzen herangelangen, zu denen sie normalerweise niemals in Beziehung treten könnten. Dadurch können Produkte auftreten, die im normalen Zelleben überhaupt keine Rolle spielen. Die Bemühungen, mikrochemische Reaktionen unter gleichzeitiger optisch-mikroskopischer Beobachtung in den Zellen durchzuführen, haben gleichfalls eine rasche Begrenzung gefunden an der Feststellung, daß die meisten der in die Zellen eingeführten Reagenzien das Lebensgeschehen in der Zelle zerstören.

Ein Fortschritt und eine Ablösung reiner Hypothesen hinsichtlich der Umsetzungen und wirkenden Stoffe in den lebenden Geweben wird sich nur dann ergeben, wenn die rein chemischen Methoden gleichsam als unverbindliche Basis für ein Problem eingesetzt und durch andere Verfahren, welche nach dem Prinzip des „*Nil delere*“ arbeiten, nachfolgend gesichert und zugeordnet werden. Als solche Methoden wurden physikalische Messungen der Volumänderung von Organen und deren zeitlicher Ablauf, Wärmeentwicklung und Veränderung der optischen Eigenschaften in den letzten Jahren eingeführt. Unentbehrlich wurde vor allem die Beobachtung der elektrischen Begleiterscheinungen, der Aktionsströme. Überwiegend geschah jedoch die Anwendung dieser Untersuchungsverfahren an isolierten Organen.

Die Unmöglichkeit, einen lebenden Organismus als eine Summe einzelner Organe aufzufassen, hat mehr und mehr dazu gedrängt, diese bisher geübten Forschungsarten zu ergänzen durch solche, welche die Umsetzungen in den Geweben in ihrem normalen Zusammenhang mit dem gesamten Organismus messend zu beobachten gestatten. Für den Warmblüterorganismus hat sich als einer der wichtigsten Indikatoren für Stoffwechseländerungen in den Geweben das Verhalten der Durchblutung erwiesen. Nachdem durch unsere Arbeiten der letzten 10 Jahre einigermaßen sichergestellt ist, wie die Anpassungsvorgänge der Durchblutung an die wechselnden

chemischen Umsetzungen in den Geweben vor sich gehen, ist die unblutige thermo-elektrische Durchblutungsmessung im Verein mit Temperaturmessungen des ein- und ausströmenden Blutes (wobei das Gewebe gleichsam als Strömungskalorimeter betrachtet wird), unser wichtigstes Werkzeug für die Bearbeitung von Stoffwechselfragen in den verschiedenen Geweben des unzerstörten Organismus geworden. Ergänzt wurde dieses Verfahren neuerdings durch spektro-photometrische Messung des lokalen Sauerstoffverbrauchs und durch Feststellung des oxydativen respiratorischen Gesamtstoffwechsels mit Hilfe physikalischer Verfahren.

Die Anwendung dieser Forschungsmethoden hat uns eine Reihe wichtiger Gesichtspunkte erbracht, welche das Bestreben, die Erforschung der physiologischen Grundphänomene auf die Gewebsverbände in ihrer natürlichen Anordnung auszudehnen, vollauf gerechtfertigt haben. Die erste wichtige Feststellung war jene, daß der Wirkungsgrad eines Organes im natürlichen Verbände — ermittelt aus dem totalen Energieumsatz, als dessen Maß der oxydative Stoffwechsel diente und der tatsächlich geleisteten äußeren Arbeit — stets vielfach größer ist als am isolierten Organ. Als Ursache für das abnorme Verhalten des letzteren wurde als nächste wichtige Einsicht jene gewonnen, daß die Lostrennung vom Zentralnervensystem eine sinnlose Umsatzsteigerung in den Geweben nach sich zieht. Es genügt die Entnervung eines Muskels, um ihn zu einer dauernden Steigerung seines Ruheumsatzes zu veranlassen. Es scheint sich hierbei nicht nur um quantitative, sondern sogar um qualitative Änderungen zu handeln. Diese Feststellungen werfen ein interessantes Licht auf die längst bekannte Tatsache der Degeneration von Geweben nach ihrer nervösen Isolierung. Sie treffen zufällig sehr günstig zusammen mit der Feststellung von P. HOFFMANN, daß der Skelettmuskel nach völliger Entnervung, ohne sichtliche motorische Erscheinungen, Aktionsströme aufweist, die natürlich ein Zeichen für lebhafte chemische Umsetzungen im Gewebe sind.

Als dritte Erkenntnis ergab sich die, daß nicht so sehr die *motorischen* Nerven als vielmehr die *vegetativen* Fasern für die Beeinflussung des lokalen Umsatzes verantwortlich sind. Dabei ließ sich feststellen, daß durch elektrische Reizung solcher Fasern sehr eindeutige Senkungen des Ruheumsatzes in den Geweben hervorgerufen werden können. Abgesehen von der allgemein-biologisch wichtigen Tatsache, daß also das Zentralnervensystem über den Weg der vegetativen Nervenbahnen gleichsam den gesamten Ruhe-

stoffwechsel der Körpergewebe zügelnd beherrscht, wurden diese Ermittlungen *methodisch* höchst bedeutungsvoll.

Die meisten Nerven der Körperperipherie sind „gemischte“ Nerven, d. h. sie führen neben motorischen und sensiblen auch vegetative Fasern. Jahrzehntlang hat man zur Erforschung der Organtätigkeit die elektrische Reizung solcher Nerven durchgeführt, um im gegebenen Moment den Zustand gesteigerter Aktivität (Kontraktion eines Muskels, Sekretion einer Drüse) zu schaffen. Dabei bediente man sich bis heute meistens einfacher Induktionsapparate. Bei solchem Vorgehen werden bestimmt nicht nur die motorischen Fasern, sondern stets auch die im Nerven enthaltenen vegetativen Anteile mitgereizt. Das führt im Gewebe zu einer Art der chemischen Umsetzungen, welche vielfach abweicht von jener, wie sie bei *physiologischer* gesteigerter Tätigkeit in Erscheinung tritt. Die Lehre vom Chemismus des Muskels fußt ganz und gar auf solchen Experimenten. Es ergab sich die Notwendigkeit, die selektive Reizung der einzelnen Faserarten technisch zu ermöglichen. Das ist aber nur möglich durch neuerliches Studium der Reiz- und Erregungsgesetze unter ganz anderen Gesichtspunkten als wie das bisher am isolierten Nerven üblich war. Die Erforschung der Erregungsbedingungen dieser Nerven hat so von ganz allgemeinen Untersuchungen anderer Art her einen gewaltigen Auftrieb erhalten. Auf Grund der Schwellenverschiedenheit für vegetative und motorische Fasern bei Anwendung von Wechselströmen verschiedener Frequenz in ein und demselben Nerven ist es inzwischen eindeutig geglückt, vegetative und motorische Anteile getrennt zu reizen. Innerhalb der verschiedenen vegetativen Faserarten wiederum scheint eine selektive elektrische Reizung möglich zu werden dadurch, daß die elektrischen Reizströme außer in der Frequenz auch in der Anstiegsgeschwindigkeit der einzelnen Faser verschieden gestaltet werden. Die zur Klarstellung der Reizgesetze für vegetative Nerven durchgeführten Untersuchungen zeigen nunmehr sehr eindringlich, wie selbst diese scheinbar so ganz spezifisch gerichteten Untersuchungen, die notwendigerweise am Nerven in seinen natürlichen Zusammenhängen mit dem Körper vorgenommen werden müssen, erhebliche Abweichungen von allen Befunden ergeben, die an herausgeschnittenen Nervenstücken gewonnen worden sind.

Unter Einsatz der kurz aufgeführten physiologischen Erkenntnisse und der darauf fußenden neugestalteten Methodik, ließ sich feststellen, daß die vegetative Benervung der Muskeln über die

Durchblutungsregelung, d. h. also die Beeinflussung des Gefäßapparates hinaus, entscheidend direkt in den Ruhe- und Arbeitsstoffwechsel eingreift. Neben der Leistungsfähigkeit wird vor allem der Vorgang der Regeneration der Muskelzellen nach beendeter Arbeit beeinflusst. Aber auch die Erregbarkeit, die Empfindlichkeit gegen Reize und Reflexe, welche bisher ausschließlich als eine Angelegenheit des spinalmotorischen Systemes betrachtet wurde, hängt völlig ab von der jeweiligen vegetativ-nervösen Beeinflussung. Als wichtigstes Kriterium diente hierbei die Beobachtung des Verhaltens der lokalen Durchblutung. Es ist somit in der Tat diese Methode außerordentlich aufschlußreich weit über den Bereich kreislaufphysiologischer Fragen hinaus. Ohne allzu große Schwierigkeiten kann daneben die erwähnte spektrophotometrische Sauerstoffbestimmung der thermoelektrischen Wärmemessung angewandt werden.

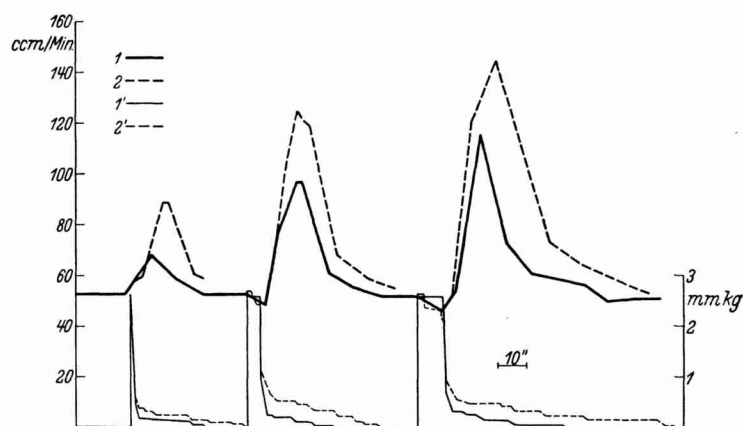


Abb. 1.

- 1 = Das Verhalten der Durchblutung eines *Musc. gastrocnemius* bei Reizung mit Wechselstrom von 650 Perioden und 2,0 Milliampere.
- 2 = Dasselbe bei Verwendung eines Reizstromes von 15 Perioden bei 0,2 Milliampere.
- 1' = Kurve der Längenveränderung des gereizten Muskels bei Reizung des zugehörigen Nerven mit 650 Perioden und 2,0 Milliampere.
- 2' = Dasselbe bei Verwendung eines Reizstromes von 15 Perioden und 0,2 Milliampere.

Die Abbildung 1 mag durch Wiedergabe eines Versuchs beweisen, wie die bloße gleichzeitige Mitbeobachtung des Blutstromes bei dem einfachen Versuch einer künstlichen elektrischen Reizung eines peripheren sog. „motorischen Nerven“ (der aber in Wirklichkeit ein gemischter ist, d. h. auch vegetative Fasern ent-

hält), für die Erkenntnis einen beträchtlichen Schritt vorwärts bedeutet. Man sieht im Mechanogramm des Muskels bei Anwendung eines Stromes von 650 Perioden auch bei länger dauernder Reizung keinerlei Ermüdung, die im Mechanogramm als ein Nachlassen der Hubhöhe in Erscheinung treten müßte. Reizung mit 15 Perioden dagegen ergibt deutliche Ermüdung. Noch eindrucksvoller ist der Unterschied des Mechanogrammes für beide Reizarten in der *Nachperiode* der Reizung. Der „Verkürzungsrückstand“, d. h. das Nichtzurückkehren der Muskellänge auf den Ausgangsstand, ist unvergleichlich viel stärker und von längerer Dauer für den niederfrequenten Reizstrom. Den Erscheinungen der Ermüdung und des Verkürzungsrückstandes ist am klassischen Objekt der Reizphysiologie, am isolierten Nerv-Muskel-Präparat des Frosches unendlich viel Arbeit gewidmet worden, ohne daß man über die bloße Feststellung der Tatsachen, die mit erheblicher Regellosigkeit auftraten, wesentlich hinausgekommen wäre. Die Mitbeobachtung des Blutstroms zeigt sofort an, daß hinter dem verschiedenen mechanischen Verhalten ganz verschiedene *Stoffwechselfvorgänge* stecken müssen. Entgegen allen Erwartungen muß im Falle des niederfrequenten Reizes mit einem viel höheren Umsatz im Muskel gerechnet werden als beim höherfrequenten. Da trotz der sehr viel reichlicheren Blutversorgung beim niederfrequenten Reiz Ermüdung und Verkürzungsrückstand viel ausgeprägter sind, muß der Stoffwechsel nicht nur *quantitativ*, sondern auch *qualitativ* für beide Reizarten gänzlich verschieden sein. Man sieht auch, wie die Rückkehr der Durchblutung zum normalen Ruhewert zeitlich genau zusammenfällt mit der Rückkehr der Muskellänge zum tatsächlichen Ausgangswert. Man sieht daraus, daß der Verkürzungsrückstand ein Ausdruck für überdauernde, abnorme chemische Prozesse ist, die in vermehrtem Maß bei Verwendung von niederer Frequenz auftreten. Durch eine genaue Analyse der Vorgänge ließ sich folgern, daß zwei ganz verschiedene Prozesse für die Erscheinung verantwortlich sind: die Reizung der *motorischen* Fasern einerseits und die Mitreizung der *vegetativen* Komponenten des Nerven andererseits. Eine Fülle neuer Probleme ist m. a. W. mit einem Schlage vor uns ausgebreitet worden, die an dem klassischen Objekt, am isolierten Präparat, niemals auch nur angedeutet worden sind.

Die größte Schwierigkeit für den physiologischen Forscher bei der Untersuchung von einzelnen Organfunktionen innerhalb des Gesamtorganismus lag zweifellos in dem ständigen Wechsel des Grundzustandes der untersuchten Objekte. Dieser bleibt ursächlich

meistens ganz undurchsichtig. Die nunmehr technisch möglich gewordene, fortlaufende Feststellung der lokalen Stoffwechselverhältnisse gibt gewisse Anhaltspunkte über den jeweiligen Grundzustand. Man ist also nunmehr in der Lage, an Organen und Geweben in ihrem *natürlichen Zusammenhange* auf einer verlässigeren Basis zu operieren als bei der Untersuchung *isolierter Organe*. Es hat sich zeigen lassen, daß auch bei den größten Vorsichtsmaßnahmen konstante Grundverhältnisse an solchen überhaupt nicht existieren. Schon die bloße Entnervung führt gleitende Verhältnisse (Parabiose), bis zum völligen Absterben fortschreitend herbei. Daß selbst ein so robustes Organ wie der Muskel nach der Isolierung als ein grundsätzlich verändertes Funktionssystem gelten muß, wurde bereits erwähnt.

Somit scheint es gerade für die weitere Erforschung der Physiologie der einzelnen Organe, ja sogar einzelner Nerven- und Muskelarten notwendig und möglich, über eine Organphysiologie zu einer Physiologie der Organismen vorzuschreiten. Solche Forschungsweise, in ständiger Wechselbeziehung mit jener, wie sie von WARBURG geschaffen wurde und mit vorsichtigem Einsatz von „Modellversuchen“ an vereinfachten Systemen scheint der notwendige, zukünftige Weg einer wissenschaftlich physiologischen Forschung.

---



## Der Glaszustand.

Von

G. Tammann.

Im Folgenden findet man ein Referat über die Resultate der Arbeiten, welche in den Jahren 1927 bis 1930 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen mit vielen Mitarbeitern ausgeführt worden sind. Diese Untersuchungen ergaben für das Temperaturintervall, in dem die Gläser erweichen, einige nicht vorhergesehene Resultate.

Viele kristallisierte Stoffe können in den Glaszustand übergeführt werden, indem man sie zuerst schmilzt und dann möglichst schnell abkühlt, abschreckt. Mit sinkender Temperatur nimmt die Viskosität der Schmelze zu, bis sie zu einem spröden Glase erstarrt. Bei Erwärmen erweicht das Glas in einem Temperaturintervall und wird bei weiter steigender Temperatur flüssig.

Zwei Faktoren bestimmen die Geschwindigkeit des Übergangs einer unter ihrem Schmelzpunkt abgekühlten Schmelze in den kristallisierten Zustand: die Zahl der in der Volumeneinheit während der Zeiteinheit sich bildenden Kristallisationszentren (KV), der Kernzahlen, und ihre lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (KG cm/Min.). Beide hängen von der Temperatur, der Unterkühlung, ab. Diese Abhängigkeit gibt Abb. 1 wieder. Beide Faktoren haben

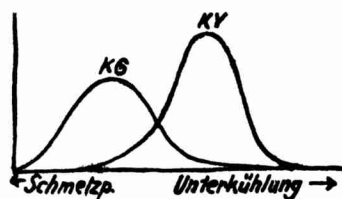


Abb. 1. Abhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit KG und der Kernzahl KV von der Unterkühlung.

ausgesprochene Maxima in Abhängigkeit von der Unterkühlung; für die KG gilt das, wenn ihr Maximalwert unter 4 cm/Min. liegt. Bei größeren Unterkühlungen ist die Zahl der Kristallisationszentren (KV) verschwindend klein und dasselbe gilt für die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (KG).

Um eine Flüssigkeit in den Glaszustand überzuführen, muß ihre Temperatur möglichst schnell durch das Temperatur-

gebiet geführt werden, in dem die beiden Faktoren merkliche

Werte haben.

Bei der Abkühlung unter den Schmelzpunkt wächst die Viskosität der Flüssigkeit erst langsam, dann außerordentlich schnell, um etwa das billionenfache ihres Wertes beim Schmelzpunkt. Dann verwandelt sie sich in eine spröde Masse. In diesem Zustande haben beide Faktoren so kleine Werte, daß auch in langer Zeit ein merklicher Übergang in den Kristallzustand nicht stattfindet, wie z. B. beim Fensterglas.

Die Viskosität, Zähigkeit oder innere Reibung, ist der innere Widerstand, der sich in der Flüssigkeit ausbildet, wenn ihre Schichten gegeneinander gleiten, wobei die Änderung der Geschwindigkeit  $dv$  der Schichten über die Länge  $dx$  senkrecht zu den Strömungsebenen gleich der Einheit sein soll.

Eine lamellare Strömung von merklicher Geschwindigkeit ist in einem Glase nicht möglich, weil, wenn sie erzwungen werden soll, durch Anlegung hinreichender Kräfte das Glasstück durch Sprünge unterteilt wird. Da eine lamellare Strömung in einem Glase nicht herstellbar ist, so verliert auch der an die lamellare Strömung gebundene Begriff der Viskosität bei den Temperaturen, bei denen das Glas spröde wird, seinen Sinn.

Bei einer bestimmten Temperatur wird der hochviskose Stoff spröde; während er bei einer etwas höheren Temperatur beliebige Formänderungen verträgt, treten unterhalb der Temperatur des Auftretens der Sprödigkeit schon bei geringen Formänderungen Sprünge in der Masse auf. „Spröde wie Glas“ ist ein altes und wahres Wort.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei der die ersten erzwungenen Risse in einem Glase bei seiner Abkühlung auftreten, kann man in folgender Weise verfahren. Eine dünne Glasschicht wird im flüssigen Zustand über die Tiegelwand verteilt und langsam abgekühlt, wobei mit einer Spitze wiederholt versucht wird, ob sich in der Glasschicht ein Sprung erzeugen läßt. Darauf können durch Steigerung und Senkung der Temperatur zwei naheliegende Temperaturen ermittelt werden, bei denen bei der tieferen noch Risse erzeugt werden und bei der höheren keine Risse mehr entstehen. Bei leicht schmelzenden Gläsern kann man in dieser Weise die Temperatur der Sprödigkeit bis auf etwa  $1^\circ$  bestimmen, bei schwerer schmelzenden Gläsern wächst der Fehler.

Ein anderes Verfahren gründet sich auf die Art der Begrenzung der Spur eines Striches, der durch eine Nadel auf der Oberfläche des Glases bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wird. Bei Temperaturen, bei denen das Glas noch spröde ist, sind die Begrenzungen

des Striches gezähnt; verschwindet die Sprödigkeit, so werden die Begrenzungen glatt. Abb. 2 gibt solche Striche einer Stahlnadel, die während des Striches mit der Oberfläche des Kolophoniums einen spitzen Winkel nach der Strichrichtung bildet. Bei  $17^\circ$  strahlen die Sprünge vom Strich aus bis 1 mm in das Kolophonium, bei  $33,5^\circ$  sind die Ränder des Striches schwach gezähnt und bei  $35,5^\circ$  sind sie glatt.

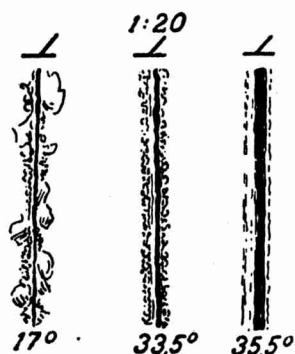


Abb. 2. Spuren von Strichen auf Kolophonium.

Man kann also die Temperatur  $t_g$ , bei der die ersten erzwungenen Risse in einem Glase auftreten können, mit geringen Fehlern bestimmen. Die betreffenden Ver-

fahren können auch auf Gläser, die erst bei höheren Temperaturen erweichen, übertragen werden.

#### Die Sprödigkeit und die Temperaturabhängigkeit physikalischer Eigenschaften.

Die Temperatur der auftretenden Sprödigkeit ist für die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Gläser von der Temperatur von grundlegender Bedeutung, was aus den folgenden Diagrammen erkennbar ist (Abb. 3).

Für Selen, Salicin und Brucin sind die spezifischen Volumen  $v$ , die Brechungskoeffizienten  $n$  und die Dielektrizitätskonstanten  $E$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt; sie ändern sich mit der Temperatur auf je einer an einer Stelle gebogenen Geraden, und diese Biegungen liegen bis  $2^\circ$  höher als die Temperatur des Auftretens der Sprödigkeit  $t_g$ , die durch eine gestrichelte Senkrechte angegeben ist. Beim Salicin liegt diese Temperatur bei  $43,5^\circ$  und beim Brucin bei  $78^\circ$ . Innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen fallen die Biegungen der Geraden verschiedener Eigenschaften untereinander und mit der Temperatur des Auftretens der Sprödigkeit zusammen. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich oberhalb der Temperatur des Auftretens der Sprödigkeit  $t_g$  nach anderen Gesetzen als unterhalb dieser Temperatur.

In den Abb. 4a, b und c sind die Differentialquotienten  $\frac{dv}{dt}$ , die Wärmeausdehnung,  $\frac{dn}{dt}$  und  $\frac{dE}{dt}$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, beim Selen auch die spezifische Wärme. Wären

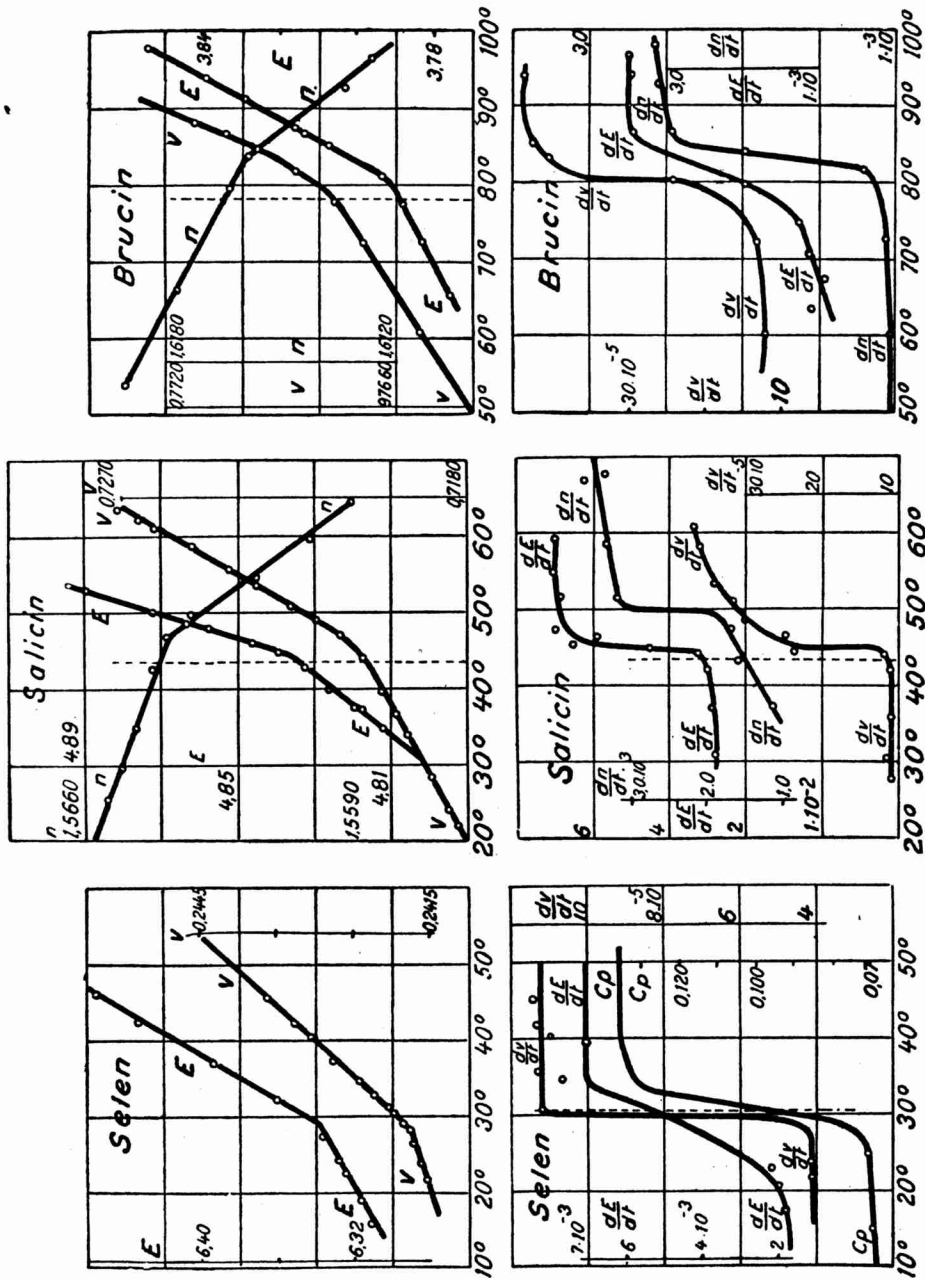


Abb. 3 c und 4 c.

Abb. 3 b und 4 b.

Abb. 3 a und 4 a.

die Biegungen auf den Linien des spezifischen Volumens, des Wärmeinhaltes, der Brechungskoeffizienten und der Dielektrizitätskonstanten mathematisch scharfe Knicke, so müßten sich die Differentialquotienten diskontinuierlich ändern; da das aber nicht der Fall ist, so handelt es sich nicht um wahre Knicke, sondern um schnelle Änderungen in einem kleinen Temperaturintervall, um Biegungen.

Das Verhalten eines Modells mag die Abhängigkeit der Eigenschaften in der Nähe des Erweichungsintervalles verdeutlichen: Denken wir uns die Moleküle als harte Stäbchen oder Plättchen, so werden sie sich bei sinkender Temperatur der Flüssigkeit nähern und sich schließlich berühren. Bei der Temperatur, bei der sie sich berühren, werden die elastischen Eigenschaften, die zuvor für die Flüssigkeit charakteristisch waren, verschwinden und neue Eigenschaften auftreten. Denken wir an eine plastische Tonmasse, bestehend aus kleinen Plättchen, getrennt von einander durch dünne Wasserschichten; sie ist in ihrem elastischen Verhalten von einer hochviskosen Flüssigkeit nicht zu unterscheiden. Entziehen wir der Masse Wasser, so nähern sich die Tonteilchen, die Viskosität der Masse wächst, bis sich die Tonteilchen berühren. Sobald das eingetreten ist, hört die Möglichkeit der lamellaren Strömung auf, die dem Zwange unterworfenen Masse bricht in Krümel auseinander. Ganz ähnlich wirkt die Verringerung der Abstände der Moleküle einer Flüssigkeit zuerst viskositäts erhöhend und dann, wenn die Berührung der Moleküle eine allgemeine geworden ist, verschwindet die Möglichkeit der lamellaren Strömung und die Sprödigkeit tritt auf. Aber auch die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur wird oberhalb und unterhalb der Temperatur der gegenseitigen Berührung der Moleküle, oberhalb und unterhalb der entsprechenden Wassermenge im Ton, eine andere sein müssen. Unterhalb dieser Temperatur ist die Ausdehnung gleich der der Moleküle des Haufens, oberhalb derselben kommt zu ihr noch die Ausdehnung der dünnen Wasserschichten. Bei der Temperatur des Auftretens der Sprödigkeit  $t_g$  muß also die Wärmeausdehnung recht unvermittelt zunehmen, weil unterhalb  $t_g$  es sich um die Ausdehnung der sich berührenden Moleküle handelt, und oberhalb  $t_g$  zu ihr noch die Volumenzunahme beim Auseinanderrücken der Moleküle kommt.

Hört die Berührung der Moleküle eines Glases infolge von Temperaturerhöhung auf, so beginnen die Moleküle des Glases, wie die einer Flüssigkeit zu rotieren. Daher beginnt von  $t_g$  an die spezifische Wärme, die Wärmemenge zur Erhöhung der Temperatur des Glases um  $1^\circ$ , zu wachsen, weil zur Erhöhung der Rotations-

energie der Moleküle Wärme verbraucht wird, welche unter  $t_g$  nicht zuzuführen war.

### Die Abhängigkeit der Dichte eines Glases vom Erstarrungsdruck.

Läßt man eine Flüssigkeit unter einem erhöhten Druck kristallisieren, so haben die betreffenden Kristalle, gleichgültig unter welchem Druck sie entstanden sind, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Dichte.

Anders verhalten sich die Gläser. Läßt man folgende Stoffe unter einem Druck von  $5700 \text{ kg/cm}^2$  glasig erstarren, so ist ihre Dichte um folgende Prozentzahlen größer als die der unter dem Druck von  $1 \text{ kg/cm}^2$  erstarrten Gläser, bei  $\text{B}_2\text{O}_3$

um 5 bis 7,2%, bei Phenolphthalein um 0,55 bis 0,62%, bei Kolophonium um 0,07%. Man kann also den Gläsern erhöhte Dichten aufzwingen, indem man sie unter erhöhtem Druck erstarren läßt. Erhitzt man dann das Glas unter gewöhnlichem Druck, so sinkt seine Dichte von einer gewissen Temperatur an ab und wird bei weiterem Erhitzen

gleich der Dichte des unter gewöhnlichem Druck erstarrten Glases. Abb. 5 beschreibt diesen Vorgang für Borsäureglas ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), welches unter dem Druck von  $5700 \text{ kg/cm}^2$  erstarrt war und das unter gewöhnlichem Druck sukzessive auf verschiedene Temperaturen je 1.5 Stunden lang erhitzt wurde. Die Kurve *a* bezieht sich auf Glasstückchen maximaler Dichte, die Kurve *c* auf Glasstückchen minimaler und die Kurve *b* auf solche mittlerer Dichte. Die Kurve *d* bezieht sich auf ein anderes Borsäureglas. Von etwa  $150^\circ$  an sinkt die Dichte schnell ab und erreicht bei  $250^\circ$ , der Temperatur des Beginns der Erweichung, die Dichte des unter gewöhnlichem Druck erstarrten Glases. Diesen Unterschied zwischen Kristallen und Gläsern darf man auf Grund ihres verschiedenen molekularen Aufbaues erwarten.

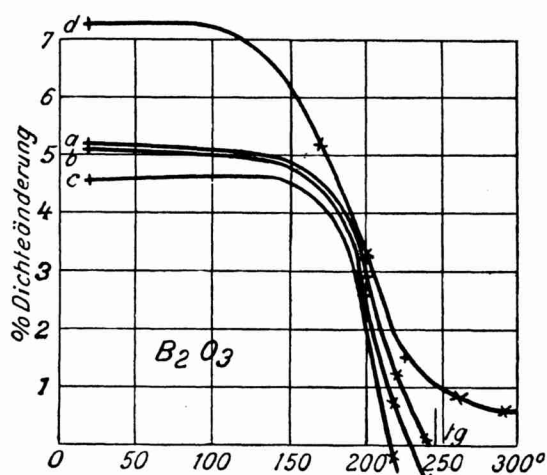


Abb. 5. Wiederkehr der normalen Dichte, eines unter Druck erstarrten  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glases nach jeweiligem Erhitzen während 1.5 Stunden.

In einem Kristall schwingen die Moleküle und ihre Atome um im Raumgitter geordnete Punkte, die Moleküle befinden sich also im Kristall, auch wenn sie lang gestreckt sind, in parallel zu einander gerichteten Lagen. In einem Glase ist aber die Verteilung der Molekülschwerpunkte regellos, und dasselbe gilt für die Orientierung ihrer Längsachsen zu einander. Die Folge hiervon ist, daß die Moleküle eines Glases eine mehr oder weniger sperrige Anordnung einnehmen, sodaß ihnen eine weniger sperrige Anordnung durch Steigerung des Druckes vor ihrer Erstarrung aufgezwungen werden kann. Erhitzt man dann das dichter gewordene Glas unter vermindertem Druck, so kehrt die sperrige Anordnung bei erhöhter Temperatur wieder zurück.

#### Die Abhängigkeit des Volumens von Druck und der Temperatur im Erweichungsintervall der Gläser.

Mit wachsendem Druck nimmt das Volumen der Flüssigkeiten bei unveränderter Temperatur auf einer Volumenisotheime ab. Je

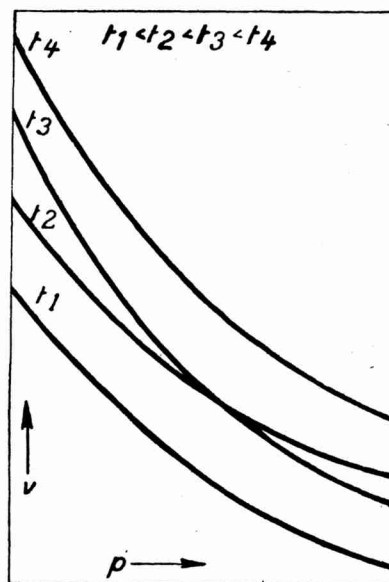


Abb. 6.  
Volumenisoothermen, schematisch.

höher die Temperatur ist, um so steiler fallen die Volumenisoothermen ab, sie überschneiden aber einander nicht. Nur beim Wasser tritt das zwischen  $0^\circ$  und  $4^\circ$  ein, weil bei  $4^\circ$  das Volumen des Wassers ein Minimum hat. Überraschenderweise tritt dieses Sichüberschneiden der Isothermen auch im Erweichungsintervall der Gläser auf, aber im Gegensatz zum Wasser erst bei Drucken über  $1000 \text{ kg}$ ; für Salicin-, Selenglas und Kolophonium konnte das nachgewiesen werden. In Abb. 6 ist dieses Sichüberschneiden schematisch wiedergegeben. Die Folge des Sichüberschneidens der Volumenisoothermen ist aus der Abb. 6 ablesbar. Bei Drucken über dem Schnittpunkt zweier Isothermen nimmt bei

demselben Druck mit wachsender Temperatur das Volumen ab. Die aus dem Isothermendiagramm abgeleiteten Isobaren, welche die Abhängigkeit des Volumens bei gleichen Drucken von der Temperatur wiedergeben, haben also bei erhöhten Drucken ein

Minimum. In Abb. 7 ist eine Reihe von Isobaren für Salicin übersehbar.

Bei Drucken unter  $1000 \text{ kg/cm}^2$  wächst auch das Volumen des Glases mit der Temperatur, bei höheren Drucken nimmt es aber ab, und zwar um so stärker, je höher der Druck ist. Allerdings beträgt die Volumenverkleinerung bei  $2000 \text{ kg/cm}^2$  zwischen  $20^\circ$  und  $50^\circ$  nur  $0,2\%$ , aber sie übersteigt doch die Versuchsfehler um Dreifache.

Mit wachsendem Druck nimmt die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten ab und nähert sich bei hohen Drucken einem positiven Grenzwert; die Wärmeausdehnung der Gläser wird aber schon bei etwa  $1000 \text{ kg/cm}^2$  negativ. Diese Eigentümlichkeit wurde zuerst für Salicin-, Selen- und Kolophonium-Glas gefunden bei Temperaturen, welche nur  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  unterhalb der Temperatur des Beginnes der Sprödigkeit liegen, sie scheint sich aber auch nach tieferen Temperaturen hin zu erstrecken; denn bei einem Bleisilikatglas wurden auch noch  $400^\circ$  unterhalb der Temperatur des Beginnes der Sprödigkeit bei  $450^\circ$  über  $1000 \text{ kg/cm}^2$  negative Wärmeausdehnungen gefunden.

Das Minimum des Volumens des Wassers bei  $4^\circ$  wird verursacht durch eine Zunahme der Anzahl der das Eis bildenden Moleküle größeren Volumens mit sinkender Temperatur, wodurch die normale Volumenverkleinerung mit sinkender Temperatur übertroffen wird. Wenn das Minimum des Volumens im Erweichungsintervall der Gläser bei höheren Drucken eine allgemeine Eigenschaft der Gläser ist, so kann der Grund derselben nur in einer allgemeinen Eigenschaft der Moleküle gesucht werden.

Wenn die Moleküle die Form sehr kleiner Stäbchen haben, die im Glase regellos gelagert sind, wobei sie sich gegenseitig berühren,

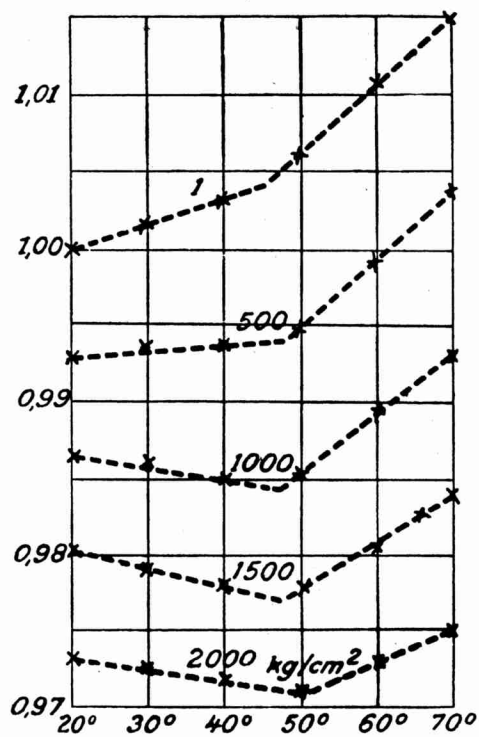
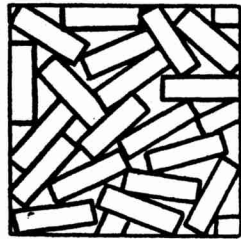


Abb. 7. Volumenisobaren des Salicins.

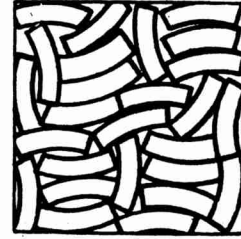


wie in Abb. 8, und wenn durch Drucksteigerung diese Stäbchen



$n = 21$   
Abb. 8.

verbogen werden, so wird mit wachsendem Druck das Volumen des Glases abnehmen; denn in dasselbe Volumen gehen mehr verbogene Moleküle als gerade. Das soll der Vergleich der Abb. 8 und 9 illustrieren. Auf gleiche Querschnitte gleicher Vo-



$n = 26$   
Abb. 9.

lumen gehen in Abb. 8 21 gerade und in Abb. 9 26 verbogene Moleküle derselben Länge.

Wenn ferner mit wachsender Temperatur die Verbiegungsfähigkeit der Moleküle zunimmt, ihre Steifigkeit also abnimmt, so wird bei einem höheren Druck die Volumenverkleinerung durch Verbiegung die Volumenvergrößerung der Moleküle durch Temperatursteigerung überwiegen, und das Gesamtvolumen nimmt bei erhöhtem Druck mit wachsender Temperatur ab, der Ausdehnungskoeffizient wird negativ. Überschreitet die Temperatur die des Beginnes der Sprödigkeit, so wird der Ausdehnungskoeffizient in normaler Weise positiv. Die Gläser haben also bei erhöhten Drucken bei dieser Temperatur ein Minimum des Volumens.

Eine weitere Eigentümlichkeit des Erweichungsintervalles der Gläser ist das Auftreten eines Minimums des Wärmeleitvermögens<sup>1)</sup>.

#### Die Oberflächenspannung im Gebiet hochviskoser Zustände.

Die beiden zu Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten angewandten Verfahren, das der Steighöhen in Kapillaren und das der maximalen Drucke, unter denen Luftbläschen durch ein Rohr in eine Flüssigkeit gepreßt werden, sind nur bis zu Viskositätswerten von  $\eta = 20 \frac{g}{cm \cdot sec}$  anwendbar. Bei Viskositäten zwischen  $10^4$  und  $10^9 \frac{g}{cm \cdot sec}$  können die Verfahren benutzt werden, die sich auf das Schrumpfen von Glasfäden bei ihrem Erweichen gründen.

Erhitzt man einen Teil eines dünnen Glasfadens und mißt seine Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur, so

1) H. ELSNER VON GRONOW, Zs. f. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930) 198.

wird sie durch Abb. 10 dargestellt. Zwischen den Temperaturen *A* und *B* verlängert sich der Glasfaden, darauf verkürzt er sich zwischen *B* und *C*, weil die Oberflächenspannung ihn zusammenzieht, und schließlich verlängert er sich zwischen *C* und *D* wieder. Bei der Temperatur des Punktes *B*<sub>1</sub> wird die Oberflächenspannung größer als die Zugfestigkeit, der erhitzte Teil des Glasfadens fängt an zu schrumpfen, wobei sich dieser Teil verdickt. Bei der Temperatur des Punktes *C*<sub>1</sub>, der minimalen Länge, ist die doppelte Oberflächenspannung gleich der Last dividiert durch den Umfang der verdickten Stelle.

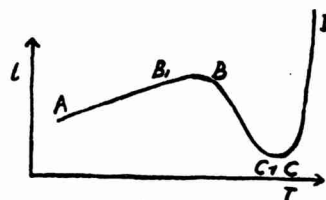


Abb. 10.

Schrumpfung eines Glasfadens.

Die molekulare Oberflächenspannung  $v^{2/3} \cdot \gamma$ , wo  $v$  das Molekularvolumen und  $\gamma$  die Oberflächenspannung bedeuten, nimmt mit wachsender Temperatur linear ab. Für Stoffe, welche nur aus einer Molekülart bestehen, beträgt diese Abnahme für 1° Temperaturdifferenz 2,2, bei Stoffen, welche aus mehreren Molekülarten bestehen, ist sie kleiner; das gilt auch für die hochviskosen Flüssigkeiten, wie Salizin, Pipirin und Jenaer Geräteglas zwischen 550° und 600° C.

#### Die Verformung hochviskoser Stoffe.

Die Verformung eines Silikatglases vor der Lampe durch Ziehen oder Blasen kann nur bei gewissen Viskositätswerten des Glases vorgenommen werden. Daher ist die Abhängigkeit der Viskosität des Glases von der Temperatur von Bedeutung. Liegen jene Viskositätswerte in einem kleinen Temperaturintervall, so nennt der Glasbläser das Glas „kurz“, liegen sie in einem weiten Temperaturintervall, so wird es „lang“ genannt. Zur Prüfung dieser Abhängigkeit wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Bestimmung der relativen Verlängerung eines Glasfadens unter der Wirkung einer bestimmten Kraft während einer Minute bei verschiedenen Temperaturen beruht. Dieses Verfahren ist genau vom Verf. und E. JENKEL in der Zs. f. anorg. u. allg. Chemie **191** (1930) 122 beschrieben worden.

Über die Spinnfähigkeit der Gläser ist folgendes zu sagen. Taucht man einen Draht in das zähe Glas und zieht ihn dann empor, so entsteht bei mäßiger Viskosität des Glases ein kurzer dicker Faden, der sich während seiner Verlängerung unterhalb des Drahtendes einschnürt und abreißt, sobald vom Drahtende aus die

hängengebliebene Masse nicht genügend schnell nachgeliefert wird (Abb. 11a). Mit wachsender Viskosität wird der Faden dünner und länger und reißt, wobei sich seine beiden Enden aufrollen (Abb. 11b und c). Bei sehr hohen Viskositäten muß sehr langsam gezogen werden, wobei äußerst dünne Fäden entstehen. Schließlich klebt das Drahtende nicht mehr an der Masse, wenn sie hart wird. Gleichungen für die Abhängigkeit der Fadenlänge bis zum Reiß von der Viskosität und der Ziehgeschwindigkeit sind vom Verf. und R. TAMPKE in der Zs. f. anorg. und allg. Chemie **162** (1927) 1 angegeben.

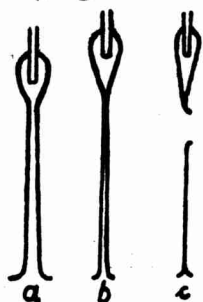


Abb. 11. Längenänderung eines hochviskosen Fadens.

#### Die Unterschiede bei der Erstarrung einer Flüssigkeit als Glas und als Kristall.

Erstarrt eine chemisch homogene Flüssigkeit unter Bildung von Kristallen, so vollzieht sich dieser Vorgang unter Wärmeentziehung bei unveränderter Temperatur; zu Beginn der Erstarrung und zum Schluß derselben ist die Temperatur dieselbe. Der Stoff spaltet sich bei der Kristallisation in zwei Teile, in einen flüssigen und einen festen, kristallisierten Teil. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich hierbei sprungweise, wie das spezifische Volumen und der Wärmeinhalt; dasselbe gilt für die elastischen Eigenschaften, die außerdem bei der Kristallisation noch abhängig von der Richtung werden. Dasselbe gilt auch für die Umwandlung einer Kristallart in eine andere, gleichgültig, ob diese Umwandlung reversibel oder irreversibel ist.

Ganz anders als die Kristallisation verläuft die Erstarrung zu Glas. Mit sinkender Temperatur wird die Flüssigkeit zäher, der Stoff spaltet sich aber bei weiterer Abkühlung nicht in eine zähe Flüssigkeit und ein Glas, sondern die ganze Masse wird bei einer bestimmten Temperatur ein sprödes Glas. Bei dieser Temperatur  $t_g$  tritt auch keine sprungweise Änderung der physikalischen Eigenschaften ein, wohl aber eine Änderung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, und die physikalischen Eigenschaften, die optischen und elastischen, haben, wenn das Glas nicht in gewissen Richtungen gedrückt oder gespannt wird, in allen Richtungen gleiche Werte.

Wenn es sich nicht um die Erstarrung chemisch homogener Flüssigkeiten, sondern um diejenigen von Mischungen verschiedener Stoffe handelt, so tritt der Unterschied in beiden Arten von Er-

starrungen ebenfalls deutlich hervor. Bei der glasigen Erstarrung von Mischungen mehrerer Stoffe tritt eine Trennung in verschiedene Teile oder Bestandteile nicht ein, wohl aber bei der Erstarrung unter Kristallisation, welche bekanntlich das mächtigste Hilfsmittel des Chemikers zur Isolierung chemisch homogener Kristallarten ist. Auch bei der Erstarrung von Mischungen zu Gläsern tritt die Sprödigkeit bei einer bestimmten Temperatur wie bei chemisch homogenen Flüssigkeiten auf, während die Kristallisation von Mischungen sich mit Ausnahme der eutektischen Mischungen in Temperaturintervallen vollzieht.

#### Die Zählung der Kristallisationszentren.

Kühlt man eine Schmelze in einer möglichst dünnwandigen Glasröhre schnell unter den Schmelzpunkt der aus ihr entstehenden Kristalle ab und hält sie eine bestimmte Zeit lang auf dieser Temperatur, so entstehen in ihr Kristallisationszentren. Wenn bei der betreffenden Temperatur die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit nicht sehr kleine Werte hat, so wachsen die Zentren zu sichtbaren Kristallen, gewöhnlich zu kugelförmigen Sphärolithen, Kernen, die man leicht mit unbewaffnetem Auge zählen kann. Wenn bei der betreffenden Temperatur die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit sehr klein ist, so bleiben die Kristallisationszentren unsichtbar. Um sie sichtbar zu machen, zu entwickeln, braucht man die Schmelze nur schnell auf eine Temperatur zu erwärmen, bei der die Kristallisationsgeschwindigkeit größere Werte hat, bei der aber die Zahl der Zentren verschwindend klein ist. Dann kann nach kurzer Zeit die Zählung der bei der tieferen Temperatur entstandenen Zentren vorgenommen werden. In dieser Weise kann man die Punkte der Kurve KV, Abb. 1, die Abhängigkeit der Zahl der Kristallisationszentren von der Unterkühlung der Schmelze bestimmen.

Die Zahl der Kristallisationszentren bei derselben Unterkühlung wächst mit dem Volumen der unterkühlten Flüssigkeit und der Zeit der Unterkühlung; sie hat aber keinen genau bestimmten Wert, sondern schwankt um einen Mittelwert, wie andere den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfenen Vorgänge. Die relativen Schwankungen ihrer Fehler nehmen mit zunehmender Zahl ab, wie das bei anderen dem Zufall unterworfenen Ereignissen der Fall ist.

In den Kristallen sind viele Eigenschaften von der Richtung abhängig. In den Dämpfen, Flüssigkeiten und Gläsern sind sie von der Richtung unabhängig, daher muß man annehmen, daß in den Kristallen die Kraftfelder der Moleküle den Symmetrien ihrer

Raumgitter entsprechen. Folgende Tatsachen weisen darauf hin, daß in den Schmelzen zwei Arten von Molekülen vorhanden sind, Moleküle, welche zur Kristallisation besonders befähigt sind, deren Kraftfelder denen der Moleküle der Kristalle entsprechen, die anisotropen, welche sich also ohne weiteres in das Raumgitter einordnen können und die isotropen Moleküle, deren Kraftfelder vor der Einordnung ins Raumgitter erst anisotrop werden müssen. Die Zahl der Kristallisationszentren unter sonst gleichen Bedingungen nimmt mit der Temperatur, auf welche die Schmelze vor ihrer Unterkühlung erhitzt wurde, ab, mit ihr nimmt die Zahl der anisotropen Moleküle ab. Die Lösungen von  $As_2O_3$ -Glas reduzieren eine Goldchloritlösung in fünf mal kürzerer Zeit als die Lösungen von oktaedrischen  $As_2O_3$ -Kristallen gleicher Konzentration unter denselben Bedingungen. Die höhere Reaktionsfähigkeit der aus dem Glase hergestellten Lösung kann durch Kochen herabgedrückt werden, bei  $20^\circ$  erhält sie sich aber längere Zeit. Hieraus folgt, daß die Moleküle im Glase und im Kristall sich ein wenig unterscheiden.

Die Abhängigkeit der Zahl der Kristallisationszentren von der Unterkühlung kann unter der Annahme, daß in der Schmelze Anhäufungen von Molekülen besonders kleiner Energie, anisotrope Moleküle, vorhanden sind, in Übereinstimmung mit der Erfahrung durch Formeln wiedergegeben werden. Das Maximum der Zahl der Kristallisationszentren kommt dadurch zustande, daß die mittlere Zeit des Übergangs aus den isotropen Zustand des Moleküls in den anisotropen viel größer wird als die mittlere Zeit des Bestehens der Anhäufungen von Molekülen besonders kleiner Energie<sup>2)</sup>.

#### **Ein wirksames Verfahren zur Überführung in den Glaszustand.**

Schließt man in möglichst dünnwandigen Glasröhren einige Zehntel Gramm verschiedener Stoffe ein und kühlt ihre Schmelzen möglichst schnell um  $150^\circ$  bis  $200^\circ$  unter die betreffenden Schmelzpunkte ab, so können von 150 Kohlenstoffverbindungen etwa ein Drittel in den Glaszustand übergeführt werden. Besonders leicht lassen sich die hydroxylhaltigen Verbindungen unterkühlen und in den glasartigen Zustand überführen.

Ein wirksames Verfahren beruht auf der schnellen Abkühlung von Flüssigkeiten, welche vor der Abkühlung in kleine Tröpfchen zerstäubt wurden. Wenn sich 100 Kristallisationszentren bei einer

2) G. TAMMANN, *Zs. f. anorg. u. allg. Chemie* **181** (1929) 408 und **200** (1931) 57.

bestimmten Unterkühlung in einer Minute in einem Kubikmillimeter bilden, so würde bei gleichmäßiger Verteilung der Zentren auf je  $0,01 \text{ mm}^2$  ein Zentrum kommen. Die Zentren sind aber nicht gleichmäßig auf die Tröpfchen verteilt, daher können auch einige Tröpfchen frei von Zentren bleiben, während sich in anderen mehr als ein Zentrum bildet. In dieser Weise gelingt es, wenn auch nur für einen Teil der kleinen Tröpfchen, auch solche Stoffe in den Glaszustand zu überführen, für die das nach dem ersten Verfahren nicht möglich ist.

#### Die Kondensation aus Dämpfen.

Bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt kann die Kondensation der Dämpfe in Form von Kristallen oder in Form von Flüssigkeitströpfchen vor sich gehen. Versuche<sup>3)</sup> über die Kondensation von Dämpfen in Luft ergaben, daß bei adiabatischer Dilatation der Luft, gesättigt mit den Dämpfen von Stoffen, welche sich im flüssigen Zustande wenig unterkühlen lassen, bei denen also die Zahl der Kristallisationszentren groß ist, bei der Dilatation Kriställchen entstehen, wie aus den Dämpfen von Kampfer, Borneol und Isoborneol, während aus den Dämpfen von Stoffen, die sich tief unterkühlen und auch als Glas herstellen lassen, nur flüssige Tröpfchen entstehen, wie beim Benzophenon und o-Nitrophenol. Dasselbe gilt auch für die Kondensation an Glaswänden. Aus Luft gesättigt mit Wasserdampf entsteht zwischen  $0^\circ$  und  $-4^\circ$  bei Dilatation auf das doppelte Volumen nicht Schnee, sondern Regen.

Bei der Kondensation der Dämpfe von Metallen an Quarzglas, gekühlt auf  $-180^\circ \text{ C}$ , kondensieren sich die Metaldämpfe in dünnen kristallisierten Schichten, entsprechend der Tatsache, daß in ihren Schmelzen die Zahl der Kristallisationszentren sehr groß ist.

Ein sehr großer Teil der Stoffe kann durch schnelle Abkühlung ihrer Schmelzen in den glasartigen Zustand übergeführt werden. Der Glaszustand ist ein instabiler Zustand, der stabil erscheint, weil in ihm die Drehung, Rotation der Moleküle gehemmt ist. Bei einer gewissen Temperatur, welche von der stofflichen Natur des Glases abhängt, beginnt die Rotation der Moleküle, das Glas verliert seine Sprödigkeit, es erweicht. In diesem Temperaturintervall beginnen sich seine Eigenschaften mit der Temperatur wie die der Flüssigkeiten zu ändern.

3) F. BECKER, *Zs. f. phys. Chemie* **78** (1911) 39.

---

## Hochtemperatur-Keramik.

Von

H. v. Wartenberg.

In der Technik ist seit langem ein unverkennbarer Zug vorhanden, bei gewissen Groß-Verfahren zu immer höheren Temperaturen fortzuschreiten. Bei den Kanal- u. Ringöfen zur Herstellung von Geräten aus Sinterkorund und den Graphit-Elektroden für elektrothermische Prozesse ist man jetzt mit  $1800^{\circ}$  an der Grenze angelangt, bei der man noch Ton oder überhaupt Silikate anwenden kann, und dies auch nur deshalb, weil diese Gegenstände noch fest sind und daher nicht mit der Wand in Berührung zu kommen brauchen, mit der sie in Reaktion treten würden. In diesen Fällen wird die Wand nur mechanisch auf Druckfestigkeit und Temperatur-Festigkeit beansprucht. Sobald das Heizgut flüssig wird, besteht die Möglichkeit zu einer chemischen Umsetzung, die das Heizgut und die Wand verdirbt. Z. B. ist eines der vorzüglichsten feuerfesten Materialien, der Graphit, offenbar unbrauchbar, wenn man Oxyde glühen will, welche reduziert werden, oder wenn man auch nur Metalle schmelzen will, welche, wie gerade die technisch wichtigsten, z. B. Eisen, Carbide zu bilden vermögen. Alle solchen technischen Hochtemperatur-Prozesse (Glas, Keramik, Metallurgie) müssen daher vor der Hand notgedrungen Wandmaterialien anwenden, welche mehr oder weniger schnell zerstört werden, was kostspielige Reparaturen unter zeitweiliger Stilllegung der Öfen bedeutet. Da man für Hochtemperaturöfen grundsätzlich die Wärme im Innern des Ofens selbst erzeugt, und nicht von außen durch die Wand hindurchtreten läßt, kann man sich in gewissem Umfange dadurch helfen, daß man die Wand außen kühlt und durch das dadurch herbeigeführte sehr steile Temperaturgefälle in der Wand die Angriffsschichten auf Zentimeter oder gar Millimeter beschränken kann. Die Material-Schwierigkeiten sind also so groß, daß man die damit verbundene gewaltige Wärmeverwendung in Kauf nimmt.

Die großen Vorteile der elektrischen Induktions-Öfen in der Metallurgie haben nun im letzten Jahrzehnt zu der Tendenz ge-



führt, zu immer größeren Ofeneinheiten überzugehen. Diese Öfen bestehen ihrem Wesen nach aus einer wassergekühlten, von einem Wechselstrom durchflossenen Spule, in der ein Tiegel steht mit dem weißglühenden geschmolzenen Metall. Die in diesem Metall induzierte heizende Strommenge wächst stark, je näher man mit dem Metall an die Spule herankommt, oder je dünner die Tiegelwand ist. Hier werden also die Beanspruchungen des Wandmaterials stark gesteigert, weil ohne Bruch der Wand nicht viel davon weggefressen werden kann. Die Dünne der Wand verlangt aber noch die Berücksichtigung einer weiteren Material-Eigenschaft, der Temperatur-Wechselbeständigkeit. Wie alle Substanzen werden die keramischen Materialien durch bloßes Erhitzen grobkörniger, in einigermaßen großen Tiegeln entstehen dadurch Risse oder zum mindesten gefährliche Spannungen. Gerade bei den meist glasig amorph geschmolzenen Silikaten kommt zu diesem als Rekristallisation bezeichneten Vorgang noch die langsame Bildung kristallisierter Silikate, die Entglasung, die unter Volumverminderung zu Sprüngen führt. Bei Dauerbetrieb verkleben solche Sprünge meist durch Schlacke. Bei häufigem Schwanken der Temperatur aber zerbröckelt das Material rasch. Alle diese Schwierigkeiten führen dazu, daß für jeden einzelnen Prozeß ganz bestimmte Materialien oder Zusammenstellungen von solchen verwendet werden, welche zur Not genügen, bei einer Erweiterung des Prozesses aber alsbald versagen. Vielversprechende Großverfahren, wie das Verfahren zur Herstellung von Ammoniak und Tonerde von Serpek sind nach Millionenversuchen an dem Wandmaterial gescheitert.

Es erscheint deshalb wünschenswert, von den bisher besonders der Billigkeit halber benutzten Silikaten, mit denen man an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist, zu anderen Materialien überzugehen, und zwar zunächst zu den als höchst feuerfest bekannten Oxyden. In der Tat wendet man bereits in der Technik, wenn es die sonstigen Umstände zulassen, Magnesit an. Für eine technische Anwendung ist aber der Angriff der meist oxydischen Schlacken, d. h. die Schmelzpunktserniedrigung durch andere Substanzen ausschlaggebend. Diese Schmelzpunktserniedrigungen können, da sie mit dem Quadrat der Schmelztemperatur zunehmen, bei höchstschmelzenden Substanzen schon bei kleinen Zusätzen 1000—1500° ausmachen. Es war deshalb eine zunächst unbedingt erforderliche, wenn auch umständliche Vorarbeit, die Schmelzpunkts-Diagramme einiger Hundert Oxydmischungen aufzunehmen, damit man überhaupt ins Klare kam, welche Oxyde überhaupt zu be-



rücksichtigen wären. Da bei diesen Versuchen natürlich wegen des Wandangriffes die Schmelzungen nicht einfach in Tiegeln vorgenommen werden konnten, mußte erst eine Apparatur entwickelt werden, mit der man an frei schwebenden Mischungen, solche Schmelzungen bis 2600° C in einer oxydierenden Atmosphäre vornehmen konnte. Nach dem diese Arbeit nun abgeschlossen ist, muß untersucht werden, worauf eigentlich die Rekristallisation in diesen gegenüber den Metallen in Durchsicht zu untersuchenden Substanzen beruht. Es wäre ferner interessant, festzustellen, ob man erreichen könnte, Wandmaterialien zu finden, welche nicht von der Schlacke benetzt und deshalb nicht angegriffen würden, wozu bereits technisch ein vielversprechender Anfang gemacht ist. Hierzu müßte man die Oberflächenspannung solcher Schmelzflüsse messen, wozu Anfänge gemacht sind.

---

## Über die Göttinger Untersuchungen am antineuritischen Vitamin (Aneurin).

Von

A. Windaus.

Nach dem Vitamin C und dem Vitamin B<sub>2</sub> (Lactoflavin) ist nun auch das Vitamin B<sub>1</sub> (Aneurin) synthetisiert worden<sup>1)</sup>. In dem folgenden Bericht will ich kurz schildern, wie weit das *Göttinger Chemische Laboratorium* an der Erforschung des Aneurins beteiligt ist.

Im Jahre 1926 haben JANSEN und DONATH ein kristallisiertes, aber noch nicht völlig reines Vitamin B<sub>1</sub>-hydrochlorid aus Reiskleie dargestellt und ihm die Formel  $C_6H_{10}ON_2 \cdot HCl$  zugeschrieben. Im Jahre 1931/1932 haben wir aus Hefe reines Aneurin als Pikrolonat isoliert und dem salzsauren Salz die Summenformel  $C_{12}H_{18}N_4OSCl_2$  erteilt. Über diese Formel ist viel diskutiert worden, sie hat sich aber schließlich als richtig erwiesen.

Das Aneurin ist eine zweisäurige Base. Mit verd. Alkalien spaltet sie beim Erhitzen ein Mol. Ammoniak und ein Mol. Schwefelwasserstoff ab und verliert ihre physiologische Aktivität. Auch beim Erhitzen mit verd. Säuren spaltet sie 1 Mol. Ammoniak ab, während der Schwefel in dem Reaktionsprodukt verbleibt; die Analyse zeigt, daß bei dieser Umsetzung eine NH<sub>2</sub>-Gruppe durch OH- ersetzt worden ist. Läßt man konz. Salzsäure auf den Stoff einwirken, so wird eine OH-Gruppe durch Chlor ersetzt. Auch diese Umwandlungsprodukte sind physiologisch unwirksam.

### *Abbauprodukte des Aneurins.*

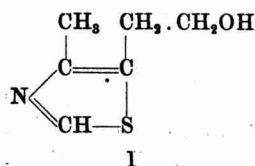
Bei der vorsichtigen Oxydation des Aneurins mit Salpetersäure hat GREWE-Göttingen zwei Reaktionsprodukte aufgefunden, eine Säure  $C_5H_5O_2NS$  und einen zweiten Stoff, der sich nur als Aethyl-ester-nitrat von der Formel  $C_7H_{11}O_5N_3$  fassen ließ. Die letztere Verbindung hielten wir zunächst für das salpetersaure Salz eines

1) Soeben hat R. KUHN über die Synthese des *Vitamins A* berichtet. Die *antirachitischen* Vitamine sind über Ergosterin oder Cholesterin ziemlich leicht zugänglich, aber nicht durch Totalsynthese.

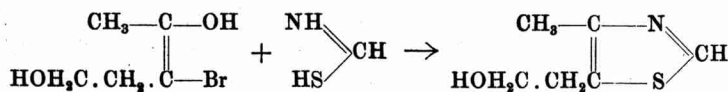
Imidazol-carbonsäureesters, es gelang uns indessen auf synthetischem Wege und durch Messung der Absorptionsspektren das Vorhandensein eines Imidazolringes auszuschließen. Wir neigten dann dazu in unserem Oxydationsprodukt eine Anlagerungsverbindung der Salpetersäure an einen Dioxy-pyrimidin-monoäthyläther zu sehen; diese Auffassung ist wahrscheinlich zutreffend. Das andere Oxydationsprodukt von GREWE  $C_5H_5O_2NS$  ist eine Säure; wir wissen heute, auf Grund der Arbeiten von WILLIAMS und CLARKE, daß es die 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure ist. Wir haben dies seinerzeit nicht erkannt, sondern haben vermutet, daß es sich um eine  $\alpha$ -Thio-pyrrol-carbonsäure handeln würde. Wir neigten zu dieser Auffassung, weil die Säure  $C_5H_5O_2NS$  wie  $\alpha$ -Thio-pyrrol-carbonsäure mit verd. Alkalien leicht Schwefelwasserstoff und Ammoniak abspaltete und weil es uns ausgeschlossen erschien, daß ein Thiophenring oder ein Thiazolring, die zu den stabilsten Ringssystemen gehören sollten, so leicht durch Alkalien zerstört werden könnten.

Der entscheidende Fortschritt in der Konstitutionsaufklärung des Aneurins ist durch WILLIAMS, CLARKE und ihre Mitarbeiter erzielt worden; sie fanden eine sehr überraschende Reaktion des Aneurins; diese Base, die gegen verd. Salzsäure bei  $100^\circ$  beständig ist, zerfällt schon bei Zimmertemperatur beim Behandeln mit Natriumhydrosulfit. Dabei entstehen zwei Spaltstücke, eine Base  $C_6H_9ONS$  und eine Säure  $C_6H_9O_3N_3S$ .

In der Base  $C_6H_9ONS$  ist eine Hydroxylgruppe vorhanden, die sich verestern bzw. durch Chlor ersetzen läßt; bei der Oxydation liefert sie die von uns erhaltene Säure  $C_5H_5O_2NS$ , die CLARKE als 4-Methyl-5-thiazol-carbonsäure erkannte. In der Base  $C_6H_9ONS$  findet sich an Stelle von  $CO_2H$  der hydroxylhaltige Rest  $C_2H_5O$ , also  $CHOH \cdot CH_3$  oder  $CH_2 \cdot CH_2OH$ . Letztere Formulierung ist wahrscheinlicher, weil die Base keine Jodoformprobe gibt und weil sie ebenso wie das Vitamin optisch inaktiv ist. Die Formel I für das basische Spaltstück ist dann durch die Synthese bewiesen worden, von CLARKE, von der I. G. Farbenindustrie A.-G.,

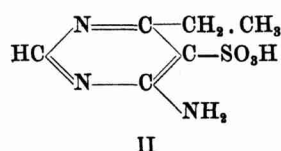


Werk Elberfeld und von TODD. Das Prinzip der Synthese läßt sich durch folgende Formulierung wiedergeben.

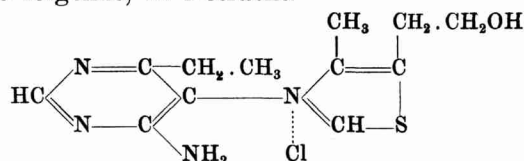


Durch diese Synthese ist also die eine Hälfte des Aneurin-Moleküls vollständig geklärt.

Von dem andern Spaltstück  $C_6H_9O_3N_2S$  läßt sich ganz Sicheres nicht angeben. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure wird eine Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt wie im Vitamin  $B_1$  selbst. Der Schwefel liegt wohl als Sulfosäure vor. Das Vorhandensein eines Pyrimidinrings ist wahrscheinlich, aber nicht bewiesen. WILLIAMS stellte für die Sulfosäure folgende Formel II zur Dis-



sion, die aber nur eine vieler möglicher Formeln darstellt. Wie hängen nun die beiden Spaltstücke zusammen? Die primäre Alkoholgruppe und die primäre Aminogruppe sind schon im Aneurin vorhanden, eine Verknüpfung des Thiazolrings mit dem andern Rest ist also nur durch das Stickstoffatom des Thiazols möglich, das im Vitamin  $B_1$  fünfwertig sein muß. Für das Aneurin kommt dann eine Formel wie etwa die folgende, in Betracht.



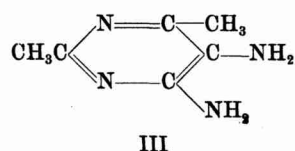
Die Titration des  $B_1$  mit Alkalien hat weitere Anhaltspunkte dafür gebracht, daß das salzsaure Aneurin ein quartäres Ammonsalz darstellt.

Das Bild, das WILLIAMS von Aneurin entworfen hat, hat sich im Ganzen bewährt. Nur in der linken Hälfte des Moleküls mußten einige Änderungen vorgenommen werden.

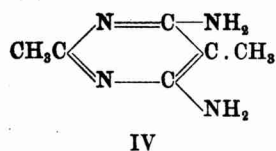
Einen wichtigen Beitrag zur Feststellung der richtigen Formel lieferte nun GREWE in Göttingen. Es gelang ihm durch vorsichtige Oxydation des Aneurins mit Kaliumpermanganat eine zweisäurige Base  $C_6H_{10}N_4$  zu isolieren. Nach WILLIAMS Formel sollten diese Base ein 4.5-Diamino-6-ethyl-pyrimidin sein. Diese Annahme

erschien uns von vornherein sehr unwahrscheinlich und wurde als unrichtig erwiesen, als es gelang, das Aethyl-diamino-pyrimidin zu synthetisieren und seine Verschiedenheit vom GREWE'schen Stoff zu beweisen. Wir

selbst neigten zunächst dazu, der GREWE'schen Base die Formel III zu erteilen. Dagegen sprach nur der Umstand, daß die Base mit Phenanthrenchinon nicht die Chinoxalinprobe lieferte.

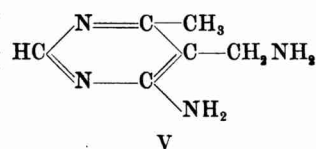


Durch eine von der I. G. Farbenindustrie A.-G. durchgeführte Synthese wurde die Base von der Formel III zugänglich und erwies sich als verschieden von der GREWE'schen Base. Auch die isomere Base von der Formel IV, die wir in Göttingen untersuchten, war mit der GREWE'schen Base nicht identisch.

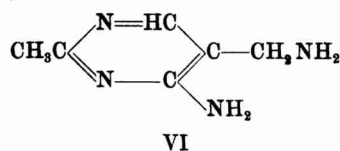


Japanische Forscher haben seinerzeit auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die eine der

beiden Amino-gruppen in der GREWE'schen Base nicht direkt am Pyrimidinkern haften könne und haben die folgende Formel V zur Diskussion gestellt.

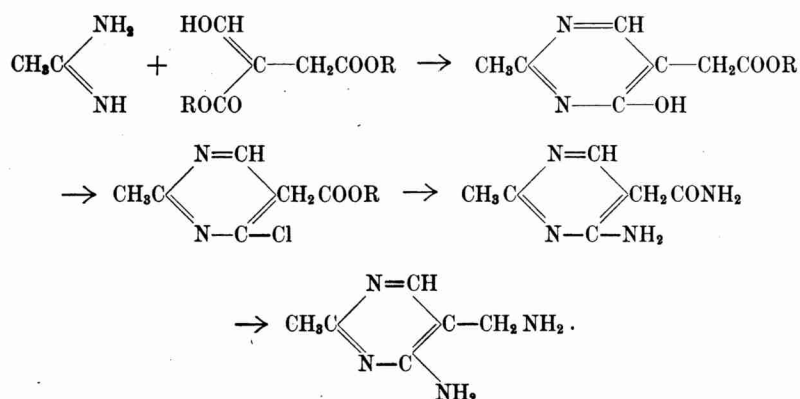


Endgültig entschieden wurde der Bau der GREWE'schen Base durch die Synthese; diese ist zuerst von den Herren ANDERSAG und WESTPHAL von der I. G. Farbenindustrie A.-G.

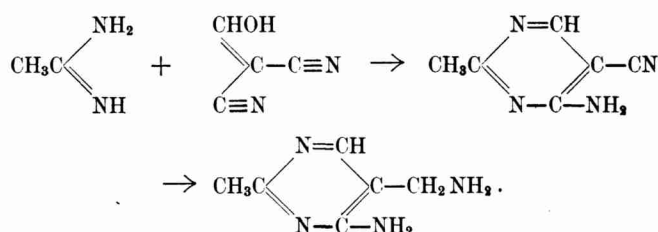


Werk Elberfeld und kurze Zeit später und ohne Kenntnis dieser Arbeiten von GREWE in Göttingen durchgeführt worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß die GREWE'sche Base die Formel VI besitzt.

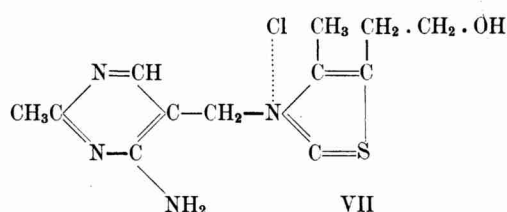
Bei dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. wurde Oxy-methylen-bernsteinsäureester mit Acetamidin kondensiert und in dem gebildeten Pyrimidinderivat die Hydroxyl-gruppe und die Carboxyl-gruppe durch die Amino-gruppe ersetzt.



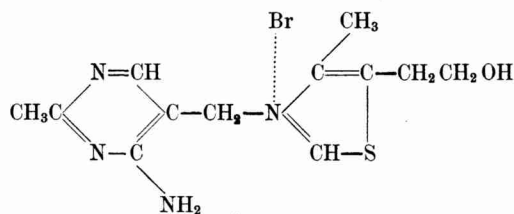
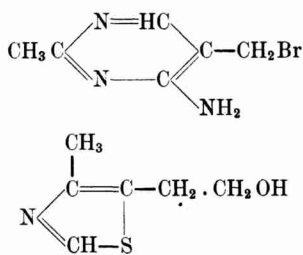
Bei der Synthese von GREWE kondensiert man Oxy-methylen-malonitril mit Acetamidin und hydriert das gebildete Reaktionsprodukt:



Durch diese Arbeiten war die Formel des Aneurins einwandfrei ermittelt. Ihm kommt die Formel VII



zu. Die Synthese des Aneurins gelang nunmehr ohne jede Schwierigkeit. Sie wurde zuerst in Elberfeld von den Herren ANDERSAG und WESTPHAL durchgeführt. Die synthetische Base  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4$  wurde mit salpetriger Säure behandelt und gab den primären Alkohol und mit Bromwasserstoffsäure das Bromid<sup>2)</sup>. Dieses addierte sich direkt an das Methyl-oxyaethyl-thiazol und lieferte das bromwasserstoffsäure Salz des Aneurins.



Etwa 3 Monate später hat WILLIAMS auf einem andern Wege die Synthese des Aneurins durchgeführt, und vor kurzem hat TODD eine neue Synthese beschrieben. Das Aneurin, das noch vor kurzer Zeit eine kaum zu beschaffende Kostbarkeit darstellte, steht nunmehr in ausreichender Menge als Heilmittel zur Verfügung.

2) Dieses Bromid liefert mit Natriumhydrosulfit die Sulfosäure von WILLIAMS.