

## Werk

**Titel:** Die Naturwissenschaften

**Ort:** Berlin

**Jahr:** 1917

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X\\_0005|log384](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0005|log384)

## Kontakt/Contact

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

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

# Die Naturwissenschaften

Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin und der Technik

Begründet von Dr. A. Berliner und Dr. C. Thesing.

Herausgegeben von

**Dr. Arnold Berliner** und **Prof. Dr. August Pütter**

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9.

Heft 30.

27. Juli 1917.

Fünfter Jahrgang.

## INHALT:

Ueber die Anwendung der Quantenhypothese auf die Photochemie. Von *Prof. Dr. E. Warburg, Berlin-Charlottenburg*. S. 489.

Zum Einfluß großer Städte auf das Klima. Von *Dr. Wilhelm Schmidt, Wien*. S. 494.

Zuschriften an die Herausgeber:

Die Anomalie der Wasseroberfläche. Von *W. Halbfass, Jena*. S. 496.

Kulturverfahren zur Vermehrung der Getreideerzeugung. Von *B. Stange, Leipzig*. S. 497.

Berichtigung zu dem Aufsatz: Der Streit um das Elektron. Von *Walter König, Gießen*. S. 497.

Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin:

Ein Vermächtnis von Barth und Nachtigal. S. 498.

Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten:

Verlauf der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion. Die Eberwurz als Wetterpflanze und Nahrungsmittel. Der Kleber im Lichte der Kolloidchemie. Der Kolbenschilf als Faserpflanze. Zuckerflagellaten. Vergiftung durch Gase der Ammoniakfabrik. Wärmeleitvermögen einiger Metalle bei tiefen Temperaturen. Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Superphosphate. S. 498—500.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Vor kurzem erschien:

## Raum und Zeit in der gegenwärtigen Physik

Zur Einführung in das Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie

von

**Prof. Dr. Moritz Schlick**

Preis M. 2.40

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Kgl. Bibliothek 82 VL 17

IX 11

---

**Verlag von Julius Springer in Berlin W 9**

---

Vor kurzem erschien:

## **Die Reichsaufsicht**

Untersuchungen zum Staatsrecht des Deutschen Reiches

Von

**Dr. Heinrich Triepel,**

Geh. Justizrat, o. ö. Professor der Rechte an der Universität Berlin

Preis M. 24.—; in Halbfranz gebunden M. 29.60

---

Vor kurzem erschien:

## **Die Freiheit der Meere und der künftige Friedensschluß**

Von

**Dr. Heinrich Triepel,**

Geh. Justizrat, o. ö. Professor an der Universität Berlin

Preis M. 1.20

---

Vor kurzem erschien:

## **Unsere Friedensziele**

Von

**D. Dr. Otto von Gierke,**

Geh. Justizrat, o. ö. Professor der Rechte an der Universität Berlin

Preis M. 1.60

---

Vor kurzem erschien:

## **Die preußische Wahlreform**

Von

**Dr. Gerhard Anschütz**

Kgl. preuß. Geheimer Justizrat, ordentl. Professor des öffentlichen Rechts an der Universität Heidelberg

Preis M. 1.—

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung**

---

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

27. Juli 1917.

Heft 30.

## Über die Anwendung der Quanten- hypothese auf die Photochemie.

Von Prof. Dr. E. Warburg, Berlin-Charlottenburg.

Als Herr *Einstein* die Quantenhypothese des Herrn *Planck* zu der sogenannten Lichtquantenhypothese erweiterte<sup>1)</sup>, wandte er die letztere sogleich auf verschiedene Vorgänge, z. B. auf die Ionisierung durch Bestrahlung an. Damit war auch die Anwendung auf die Photochemie unmittelbar gegeben, wird doch zuweilen jener Vorgang als ein photochemischer betrachtet. Herr *Einstein*<sup>2)</sup> hat später das von ihm sogenannte photochemische Äquivalentgesetz unabhängig von der Quantenhypothese auf thermodynamischem Wege begründet. Ich selbst habe verschiedene Experimentaluntersuchungen über die Anwendung der Quantenhypothese auf photochemische Vorgänge in Gasen in den Berichten der Berliner Akademie veröffentlicht. Dem Bericht über das Thema seien einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt.

### Begrenzung des Gebiets der Photochemie.

1. Die Photochemie handelt im allgemeinen von chemischen Reaktionen, welche durch Licht und andere dem Licht wesensgleiche elektromagnetische Strahlung hervorgebracht werden. Daher sind chemische Wirkungen der Kathodenstrahlen und anderer elektrischer Konvektionsstrahlen, wenn auch wahrscheinlich den photochemischen Wirkungen nahestehend, ausgeschlossen; ebenso sollen die lichtelektrischen Erscheinungen, welche in Elektronenabspaltung aus Körpermolekülen bestehen, ausgeschlossen sein. Die Photochemie oder Photolyse wird dadurch beschränkt auf solche von elektromagnetischer Strahlung bewirkte chemische Reaktionen, welche unelektrische Endprodukte liefern.

*Der photochemische Prozeß wird wahrscheinlich nicht durch Elektronenabspaltung eingeleitet.*

2. Gleichwohl könnten die so definierten photochemischen Vorgänge ihren Weg über Elektronenabspaltung nehmen, was von verschiedenen Forschern angenommen wird. Dagegen spricht, daß elektrische Leitung, d. h. Ionenbildung, bei photochemischen Reaktionen in Gasen nicht auftritt. Dies ist von *Lenard*<sup>3)</sup> für die photochemische Ozonisierung durch längere Wellen, für die photochemische Chlorwasserstoffbildung aus Chlor-

knallgas besonders überzeugend von *Le Blanc* und *Vollmer*<sup>4)</sup> nachgewiesen worden, welchen die Abspaltung eines Elektrons auf 5 Billionen verschwundener Chlormoleküle nicht hätte entgehen können. Auch bei rein thermischen Reaktionen in Gasen, wie z. B. bei Oxydation von NO zu NO<sub>2</sub>, entsteht nach *de Hemptinne*, *Braun* und *Lenard* kein elektrisches Leitungsvermögen. Man kann daher sagen, daß bei chemischen Reaktionen in Gasen mit unelektrischen Endprodukten auch vorübergehende Elektronenabspaltung nicht beobachtet wird.

*Photolyse in der Natur, in der Technik und im Laboratorium.*

3. Die wichtigste in der Natur vorkommende Photolyse ist der Assimilationsprozeß der Pflanzen. Es zeigt sich hier die wunderbare Anpassungsfähigkeit der Natur an gegebene Verhältnisse, indem diese Wirkung, abweichend von der gewöhnlichen Regel, ihr Maximum im sichtbaren Spektralgebiet besitzt, wo auch die Energie der Sonnenstrahlung ihren höchsten Wert hat. Die wichtigste technische Anwendung der Photolyse ist die Photographie. Ferner sind an zahllosen chemischen Substanzen photochemische Wirkungen nachgewiesen worden, und es gibt vielleicht keine chemisch zusammengesetzte Substanz, die nicht durch Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen zersetzt würde. Die Photolyse ist also ein sehr allgemeiner Vorgang und ein solcher von sehr großer praktischer Bedeutung.

### Primäre und sekundäre Prozesse.

4. Wenn bei einer Photolyse das Licht seine Arbeit getan hat, so ist damit der chemische Prozeß im allgemeinen nicht beendet, sondern es treten nun zwischen den primären Produkten oder zwischen diesen und dem Photolyten sekundäre, vom Licht unabhängige Reaktionen auf, welche schließlich zu den beobachteten Endprodukten führen. Es sind also bei der Photolyse, wie bei der Elektrolyse, primäre und sekundäre Reaktionen zu unterscheiden, deren Trennung die erste Bedingung für das Verständnis des Vorganges ist. Diese Trennung kann nur auf Grund von Hypothesen bewerkstelligt werden und ist bei der Photolyse nur in wenigen Fällen versucht.

*Nur Strahlen, die absorbiert werden, haben chemische Wirkung.*

5. Auf die Beziehung der Photolyse zur Absorption hat zuerst Freiherr *v. Grothhus* im

<sup>1)</sup> A. *Einstein*, Ann. d. Phys. 17, 132, 1905.

<sup>2)</sup> A. *Einstein*, Ann. d. Phys. 37, 832, 1912.

<sup>3)</sup> Ph. *Lenard* und C. *Ramsauer*, Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch., math.-nat. Kl. 1911, S. 8.

<sup>4)</sup> M. *le Blanc* und M. *Vollmer*, Zeitschr. f. Elektrochemie, 20, 494, 1914.

Jahre 1820 aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>. Er ließ auf die blaue Lösung von Jodstärke in Wasser ein Sonnenspektrum fallen und fand, daß die Lösung am stärksten im Gelbgrün entfärbt wurde da, wo die Absorption am stärksten ist. „Diese Absorption“, sagt er, „dieses Eindringen mit Schwierigkeit in die Substanz des Körpers muß wenigstens in vielen Fällen Ursache einer größeren chemischen Wirkung sein.“ Der wichtige und einleuchtende Satz, daß nur Strahlen, die absorbiert werden, chemisch wirken können, ist offenbar in diesen Worten noch nicht enthalten, sondern wurde zuerst im Jahre 1845 von *Draper*<sup>2)</sup> auf Grund experimenteller Befunde ausgesprochen.

*Die photochemische Wirkung ist der absorbierten Strahlung proportional, spezifische photochemische Wirkung.*

6. Es hat sich nun weiter gezeigt, daß die photochemische Wirkung der absorbierten Strahlung, bei gleicher Qualität derselben, proportional ist. So ist bei der Chlorknallgasreaktion die Chlorwasserstoffbildung der Strahlungsintensität proportional, und nach *Bunsen* und *Roscoe* die Schwärzung photographischen Papiers proportional dem Produkt aus der Intensität und der Dauer der Bestrahlung. Es ist also gleichgültig, ob die doppelte Intensität in der einfachen Zeit oder die einfache Intensität in der doppelten Zeit absorbiert wird. Die von *Schwarzschild* für sehr kleine Intensitäten gefundene Abweichung von diesem Gesetz dürfte auf sekundären Wirkungen beruhen. Unter diesen Umständen ist es zweckmäßig, für die photochemische Wirkung hervorgebracht durch 1 g-cal. absorbierter Strahlung eine Bezeichnung einzuführen. Ich habe dafür den Ausdruck *spezifische photochemische Wirkung* vorgeschlagen. Die experimentelle Bestimmung dieser Größe in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge ist fundamental für jeden photochemischen Prozeß. Daß bis jetzt noch wenige Bestimmungen dieser Art gemacht sind, hat verschiedene Gründe. Erstens sind die Methoden der absoluten Strahlungsmessung erst kürzlich ausgebildet; besonders erleichtert werden die Messungen dadurch, daß die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe zur Eichung der Apparate benutzt werden kann, seitdem dieser Wert von *Knut Ångström* und kürzlich noch genauer von *Gerlach* in Wärmemaß bestimmt ist. Zweitens ist es erst durch die neuen Resonanztransformatoren möglich geworden, die mächtigste Quelle ultravioletter Strahlung, nämlich den kondensierten Flaschenfunken, in ausgiebiger Weise zu verwenden. Aber selbst bei Benutzung dieses Hilfsmittels kann man bei den Reaktionen, um welche es sich für fundamentale Bestimmungen besonders handelt, und bei spektraler Zerlegung nur

einige millionstel Mol eines Gases in einem Versuch zur Reaktion bringen, was einigen hundertstel Kubikzentimetern des Gases und bei Jodbestimmungen einigen zehntel Kubikzentimetern einer  $\frac{1}{100}$  n-Natriumthiosulfat-Lösung entspricht. Es handelt sich also um die Messung sehr kleiner Quantitäten.

#### *Einführung der Quantenhypothese.*

7. Nach dem Gesagten besteht der erste Akt bei jeder Photolyse in der Absorption von Strahlung. Daraus folgt, daß ein tieferer Einblick in den photochemischen Prozeß erst von einem klaren Verständnis des Absorptionsvorganges zu erwarten ist, daß ferner jeder Fortschritt in der Theorie der Absorption einen Fortschritt auf dem Gebiete der Photolyse verspricht. Ein Fortschritt in der Theorie der Absorption wurde gemacht durch die Quantenhypothese des Herrn *Planck*<sup>1)</sup>, nach welcher die Absorption von Strahlung durch ein Gebilde von der Eigenfrequenz  $\nu$  in bestimmten endlichen Beträgen eines ganzen Vielfachen von  $h \cdot \nu$  erfolgt, wo  $h$  eine universelle Konstante, das von *Planck* sogenannte Wirkungsquantum, bedeutet. Diese Hypothese ist von Herrn *A. Einstein*<sup>2)</sup> dahin erweitert worden, daß Strahlung von der Frequenz  $\nu$  stets in dem Betrage eines ganzen Vielfachen von  $h \nu$  absorbiert wird, unabhängig von der Eigenfrequenz der absorbierenden Molekel. Diese Hypothese wollen wir zugrunde legen und dabei mit *Einstein* annehmen, daß bei der photochemischen Absorption immer nur ein Quantum  $h \cdot \nu$  absorbiert wird. Der Mechanismus der Absorption wird dadurch nicht aufgeklärt, ja noch dunkler als zuvor, was Herrn *Planck* veranlaßt hat, seine Hypothese zu modifizieren. Behandelt man aber diese Schwierigkeiten wie eine Festung, die man zwar belagert, an der man aber vorbeigeht, indem man ihre Eroberung der Zukunft überläßt, so gelangt man zu sehr wichtigen und aufklärenden Folgerungen.

#### *Konzentration der Wirkung auf wenige Molekeln.*

8. Nach der älteren Auffassung konnte man annehmen, daß an der Absorption der Strahlung alle von ihr getroffenen Molekeln gleichmäßig beteiligt sind, so wie z. B. alle von einer Wasserwelle getroffenen Wasserteilchen gleichmäßig bewegt werden. Unter dieser Annahme bleibt völlig unverständlich, wie es kommen kann, daß sehr schwache kurzwellige Strahlung chemische Wirkungen hervorbringt, wie sie sonst nur durch Anwendung sehr hoher Temperaturen gelingen. Anders verhält sich die Sache nach der Quantenhypothese, nach welcher die Wirkung auf verhältnismäßig wenige Molekeln konzentriert wird, indem nur so viele Molekeln an der Absorption teilnehmen, als Quanten in der absorbierten

<sup>1)</sup> *Th. v. Grothius*, Physisch-chem. Forschungen Bd. I. Nürnberg 1820. Ostwalds Klassiker Nr. 162.

<sup>2)</sup> *J. W. Draper*, Fortschr. d. Physik, Jahrg. 1845, S. 277.

<sup>1)</sup> *M. Planck*, Ann. d. Phys. 4, 556, 1901.

<sup>2)</sup> *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 17, 132, 1905.

Strahlung enthalten sind, und zwar absorbiert jede dieser Molekeln den Betrag  $h \cdot \nu$ , welcher nur von der Frequenz  $\nu$ , nicht aber von der gesamten absorbierten Strahlung abhängt. Betrachtet man nun z. B. Strahlung von der Wellenlänge  $0,2 \mu$ , welche vom Quarz noch recht gut durchgelassen wird, so ist die mittlere kinetische Translationsenergie einer Gasmolekel bei  $20^\circ \text{C}$  nur der 163. Teil des Quantum dieser Wellenlänge und wird erst bei  $47\,370^\circ$  diesem Quantum gleich. Wenn also eine Molekel dieses Quantum absorbiert, so gerät sie in einen Zustand, zu dessen thermischer Erzeugung eine ungeheure Temperatursteigerung erforderlich wäre. So wird verständlich, daß solche Strahlung eine außerordentliche Kraft besitzt, chemische Verbindungen zu lösen, und daß im allgemeinen diese Kraft besonders den kurzen Wellen wegen ihres großen Quantum innewohnt. Will man, wie z. B. bei der Haberschen Ammoniakgewinnung, eine chemische Reaktion durch Temperatursteigerung erzielen, so muß die ganze Gasmasse auf die gewünschte Temperatur gebracht werden, während nur ein Teil des Gases die chemische Reaktion eingeht. Bei der Photolyse hingegen wird vermöge der Quantenwirkung die Strahlung nur denjenigen Molekeln zugeführt, welche zur chemischen Reaktion gebracht werden sollen, was als prinzipieller Vorteil erscheint, obgleich auch hier ein Teil der zugeführten Energie aus verschiedenen Gründen für den chemischen Prozeß verloren geht (s. § 19). Es ist sehr bemerkenswert, daß solche Ideen sich schon in einem alten Aufsatz von *Gay-Lussac* und *Thénard*<sup>1)</sup> aus dem Jahre 1808 vorfinden, welcher u. a. die Entdeckung der photochemischen Wirkung auf Chlorknallgas enthält. „Um all diese chemischen Wirkungen des Lichts zu erklären,“ heißt es dort, „ist es hinreichend, mit dem Grafen *v. Rumford* anzunehmen, daß das Licht weiter nichts tue, als daß es die Temperatur der kleinsten Teile, auf welche es wirkt, sehr erhöht, wenn es gleich die Wärme der ganzen Masse nur wenig erhöht.“ Diese Bemerkung entspricht ganz den Anschauungen der Quantenhypothese.

#### Quantitative Folgerungen.

9. Die Quantenhypothese bringt aber nicht nur den photochemischen Prozeß dem Verständnis näher, sondern führt auch zu quantitativen, der experimentellen Prüfung zugänglichen Folgerungen. Betrachten wir ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, so kann offenbar eine Molekel durch Strahlung direkt nur zersetzt werden, wenn das Quantum  $h \cdot \nu$  größer ist als die Arbeit, welche zur Zersetzung nötig ist. Daraus leitet man ab, daß dafür

$$\frac{2c}{\lambda} > q$$

sein muß, wo  $c$  die zweite Konstante des Strahlungsgesetzes schwarzer Körper,  $\lambda$  die Wellen-

<sup>1)</sup> *L. J. Gay-Lussac* und *L. J. Thénard*, Gilberts Ann. d. Phys. 35, 8, 1810.

länge und  $q$  die Wärmetönung in g-cal. pro Mol für die Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte bedeutet.

Ferner bestimmt die Quantenhypothese die Zahl der absorbierenden Molekeln als die Zahl der Quanten, welche in der absorbierten Strahlung enthalten sind. Daraus folgt, daß die Absorption einer g-cal. durch

$$\frac{\lambda}{2c} \text{ Mol des Photolyten}$$

bewirkt wird. Auf diese Ergebnisse wollen wir weitere Schlüsse gründen, uns dabei aber auf die Betrachtung gasförmiger Substanzen beschränken.

10. Sei erstens für die absorbierende Molekel

$$\frac{2c}{\lambda} > q.$$

Alsdann kann dieselbe durch die absorbierte Strahlung direkt zum Zerfall gebracht werden. Macht man nun mit Herrn *Einstein* die Annahme, daß alle absorbierenden Molekeln wirklich zerfallen, so gelangt man zu dem von ihm sogenannten photochemischen Äquivalentgesetz, nach welchem die spezifische photochemische Wirkung in bezug auf die primäre Spaltung des Photolyten

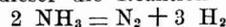
$$S = \frac{\lambda}{2c}$$

beträgt. Ein solcher Fall ist z. B. bei der Photolyse des Bromwasserstoffs durch die Wellenlängen  $0,2$  und  $0,25 \mu$  beobachtet worden, indem unter Berücksichtigung der sekundären Reaktionen das Experiment den Betrag der Endprodukte Brom und Wasserstoff in naher Übereinstimmung mit jenem Gesetz ergeben hat. Insbesondere konnte auch die Folgerung, daß  $S$  der Wellenlänge proportional ist, annähernd bestätigt werden. Allerdings ist es aus gewissen Gründen sehr erwünscht, dieses Gesetz an weiteren Beispielen zu prüfen.

11. Sei zweitens für die absorbierende Molekel

$$\frac{2c}{\lambda} < q.$$

Ein solcher Fall tritt bei der Photolyse des Ammoniaks durch die Wellenlänge  $\lambda = 0,209 \mu$  ein, sofern als primärer Prozeß die Zerlegung des Ammoniaks in die Elemente angenommen wird, und es erscheint zunächst unmöglich, daß in diesem Fall überhaupt Photolyse eintritt. Wenn aber eine  $\text{NH}_3$ -Molekel ein Quantum aufgenommen hat, so kann sie sich mit diesem weiter bewegen und mit einer anderen  $\text{NH}_3$ -Molekel zusammenstoßend mit dieser die Reaktion



eingehen, für welche  $q$  den kleinen Wert  $22\,000$  g-cal. hat, während für die Zerlegung in die Elemente hier  $q > 135\,000$  ist.

Indessen ist anzunehmen, daß nicht alle Zusammenstöße zu dieser Reaktion führen, daß es vielmehr auch reaktionslose Zusammenstöße gibt, durch welche die Energie der mit dem Quantum versehenen Molekel zerstreut und schließlich unter

den für die fragliche Reaktion erforderlichen Betrag erniedrigt wird. Es werden also nicht alle absorbierten Quanten zur chemischen Zersetzung führen, sondern ein Teil derselben in Wärme verwandelt werden. Dadurch muß die zersetzte Menge, wie beobachtet wird, unter den von dem Einsteinschen Gesetz geforderten Betrag sinken.

Bei der photochemischen Ozonisierung kommen beide Fälle vor; für kurze Wellen, z. B.  $\lambda = 0,209$ , erreicht nämlich die Ozonisierung nahezu den von dem Gesetz geforderten Betrag, ist aber für  $\lambda = 0,253$  viel kleiner. Nach den vorliegenden Schätzungen der Dissoziationsarbeit der  $O_2$ -Molekel scheint in der Tat die Ozonisierung durch  $0,209$  unter den ersten, die Ozonisierung durch  $0,253$  unter den zweiten Fall zu gehören. Im allgemeinen macht es diese Theorie verständlich, daß beim Übergang zu längeren Wellen die photochemischen Wirkungen nicht plötzlich, sondern allmählich aufhören.

Auf die Möglichkeit, daß ein absorbiertes Quantum nicht unmittelbar, sondern erst beim Zusammenstoß mit einer anderen Molekel chemische Reaktionen hervorruft, hat zuerst *J. Stark*<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht und dadurch die Wirkung der optischen Sensibilisatoren erklärt, das sind Farbstoffe, durch die man photographische Platten für das von diesen Farbstoffen absorbierte Licht empfindlich macht. Freilich sind nach *H. W. Vogel* die Farbstoffe am wirksamsten, welche am lichtempfindlichsten sind<sup>2)</sup>, was auf die Vermutung führt, daß der optische Sensibilisator es ist, welcher die primäre photochemische Wirkung erfährt, und daß die hieraus entspringenden Reaktionsprodukte sekundär auf die photographische Platte wirken.

*Zusammenfassung in betreff des primären Prozesses.*

12. Beide Fälle zusammenfassend kann man sagen, daß die Zahl der primär gespaltenen Molekeln nicht allgemein, wie es das Einsteinsche Gesetz verlangt, gleich, sondern gleich oder kleiner ist als die Zahl der absorbierenden Molekeln. Diese einfache Aussage muß, wenn die gegebene Theorie richtig ist, für den primären Prozeß bei jeder Photolyse zutreffen.

Dagegen trifft man sehr mannigfaltige und teilweise verwickelte Erscheinungen bei den sekundären Prozessen an, welche zu den beobachteten Endprodukten führen. Der Betrachtung der sekundären Vorgänge seien einige Bemerkungen vorangeschickt.

*Wahre und falsche Gleichgewichte, katalytische Wirkungen.*

13. Ein System, für welches Volumen und Temperatur konstant gehalten werden, ist bekanntlich im Gleichgewicht, wenn seine freie Energie den kleinstmöglichen Wert besitzt. Eine

mechanische Analogie ist eine im tiefsten Punkt ihrer Bahn ruhende Pendelkugel oder eine am Fuß eines Berges ruhende Kugel. Ein solches System kann ohne äußere Einwirkung seine Gleichgewichtslage nicht verlassen, und eine sehr kleine äußere Einwirkung kann nur eine sehr kleine Entfernung aus der Gleichgewichtslage hervorbringen.

Es gibt indessen, besonders bei gasförmigen Körpern, Fälle, in denen ein System sich zwar nicht im Gleichgewicht befindet, sofern die freie Energie ihren kleinsten Wert noch nicht erreicht hat, aber doch ohne äußere Einwirkung seinen Zustand unverändert beibehält. Das sind Fälle von sogenanntem falschen Gleichgewicht. Indem wir von Fällen sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit absehen, ist eine mechanische Analogie dafür eine Kugel auf einem Bergabhang, von welchem sie herabrollen könnte, wenn sie nicht durch Reibung daran gehindert wäre, oder eine auf einer horizontalen Stelle des Bergabhanges ruhende Kugel. Im letzteren Fall kann die Kugel durch einen äußerst kleinen Anstoß zum Herabrollen, also zu einer äußerst großen Entfernung von der Gleichgewichtslage gebracht werden. Ebenso kann durch eine äußerst kleine chemische Einwirkung in einem falschen chemischen Gleichgewicht eine äußerst große Substanzmenge zur chemischen Reaktion gebracht werden. Das ist der Fall der sogenannten katalytischen Reaktionen.

*Photochemische Wirkungen erster und zweiter Art.*

14. Photochemische Wirkungen können nun entweder eine Abnahme oder eine Zunahme der freien Energie bewirken, d. h. das beanspruchte System seiner Gleichgewichtslage nähern oder es von ihr entfernen. Ersteres ist offenbar nur möglich in Fällen falschen Gleichgewichts, letzteres sowohl in Fällen wahren wie falschen Gleichgewichts. Ich habe die erstgenannten Vorgänge photochemische Wirkungen erster Art, die letztgenannten photochemische Wirkungen zweiter Art genannt.

*Sekundäre Prozesse bei Wirkungen zweiter Art.*

15. Betrachten wir zuerst die Wirkungen zweiter Art. In diesem Fall müssen die primäre und die sekundäre Wirkung von gleicher Größenordnung sein. Nehmen wir z. B. den Fall der Ozonisierung des Sauerstoffs, so ist als primäre Reaktion die Spaltung von  $O_2$  in  $O + O$ , als sekundäre Reaktion die Anlagerung je eines  $O$ -Atoms an eine  $O_2$ -Molekel anzunehmen. Die Spaltung einer  $O_2$ -Molekel liefert also zwei  $O_3$ -Molekeln.

*Sekundäre Vorgänge bei Wirkungen erster Art.*

16. Anders verhält es sich bei den Wirkungen erster Art. Auch hier können primäre und sekundäre Reaktionen von gleicher Größenordnung

<sup>1)</sup> *J. Stark, Phys. Zeitschr.* 9, 898, 1908.

<sup>2)</sup> *E. Vogel, Wied. Ann.* 43, 470, 1891.

sein; es kann aber auch durch eine äußerst kleine primäre Wirkung eine äußerst große Substanzmenge sekundär zur chemischen Reaktion gebracht werden. Endlich sind Fälle möglich, welche zwischen diesen beiden Extremen liegen. Diese verschiedenen Fälle kommen in der Natur vor.

#### Beispiele:

##### 1. Photolyse des reinen Ammoniaks.

17. Nehmen wir als ersten Fall die photochemische Spaltung des Ammoniaks in die Elemente unter gewöhnlichen Verhältnissen des Drucks und der Temperatur. Da hier beim wahren Gleichgewicht Ammoniak nur um ungefähr 2% dissoziiert ist, so ist die Photolyse des reinen Ammoniaks eine Wirkung erster Art, die Photolyse des zur Hälfte dissoziierten Ammoniaks eine Wirkung zweiter Art. Die spezifische photochemische Wirkung in bezug auf die Endprodukte wird aber in beiden Fällen gleich groß gefunden.

##### 2. Photochemische Desozonisierung.

18. Ähnlich verhält es sich bei der photochemischen Desozonisierung von Ozonlösungen kleiner Konzentration. Dagegen wurde die spezifische photochemische Wirkung in bezug auf das Endprodukt  $O_2$  bei höheren Konzentrationen größer, und zwar bis zum 30-fachen wachsend, gefunden. Man kann dieses Verhalten durch die große Wärmetönung bei der Vereinigung der von  $O_3$  abgespaltenen O-Atome zu  $O_2$ -Molekeln erklären, indem die letzteren bei ihrer Bildung eine so große kinetische Energie erhalten, daß sie benachbarte  $O_3$ -Molekeln beim Zusammenstoß mit ihnen zu desozonisieren vermögen.

##### 3. Chlorknallgas, katalytische Lichtreaktionen.

19. Betrachten wir endlich die photochemische Chlorwasserstoffbildung aus Chlorknallgas, so werden hier nach einer Schätzung von *Bodenstein*<sup>1)</sup> durch ein absorbiertes Quantum über eine Million von Chlorwasserstoffmolekeln gebildet. Hier haben wir also einen Fall echter katalytischer Lichtreaktion.

Diese Reaktion wurde im Jahre 1808 von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckt, von *Draper* zur Messung der Intensität der wirksamen Strahlen benutzt, und ist seit *Bunsen* und *Roscoe* der klassische Fall der Photochemie geworden. Diese Forscher leiten ihre Untersuchungen im Jahre 1855 mit den Worten ein: „Photochemische Messungen, die auf mehr als Schätzung Anspruch machen, sind mit Schwierigkeiten so erheblicher Art verbunden, daß man bisher auf jede Einsicht in die Gesetze der chemischen Wirkung des Lichts hat Verzicht leisten müssen.“ Dieser Ausspruch wird illustriert durch die Tatsache, daß die Photolyse des Chlorknallgases weder von *Bunsen* und *Roscoe* noch von den zahlreichen Forschern klargestellt ist, die sich nach ihnen mit dem Gegenstand beschäftigt haben, unbe-

schadet der großen Förderung, welche der Photochemie aus diesen Untersuchungen erwachsen ist. Die experimentelle Schwierigkeit liegt darin, daß hier sehr kleine Verunreinigungen einen sehr großen Einfluß haben, indem z. B. nach *Bunsen* und *Roscoe* eine Beimengung von 5‰ Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit auf den zehnten Teil herabsetzt. Hierdurch erklären sich die zahlreichen Widersprüche in den Angaben verschiedener Beobachter. Auch die von *Bunsen* und *Roscoe* entdeckte Tatsache, daß die photochemische Wirkung auf Chlorknallgas vom Beginn der Bestrahlung an in einer von ihnen als Induktionsperiode bezeichneten Zeit langsam zu ihrem definitiven Wert ansteigt, beruht nach neueren Versuchen auf Verunreinigungen, welche in der Induktionsperiode fortgeschafft werden<sup>1)</sup>.

Die Auffassung dieser Reaktion als einer katalytischen macht den großen Einfluß kleiner Beimengungen verständlich, die zwar klein sind im Vergleich zur Chlorknallgasmenge, aber keineswegs klein gegen die Menge des Katalysators. Daß dieser nur in sehr kleinen Mengen sich bildet, geht daraus hervor, daß man ihn chemisch bisher nicht fassen können. In bezug auf seine Natur ist zuerst die Frage zu stellen, ob er in reinem Chlorknallgas entsteht oder ob eine fremde Beimengung dazu erforderlich ist. Nach den meisten der vorliegenden Angaben soll für die Reaktion die Gegenwart von Wasserdampf erforderlich sein und der Vorlesungsversuch, bei welchem man Chlorknallgas in Glaskugeln durch Belichtung zur Explosion bringt, mit trockenem Gas nicht gelingen. Dagegen soll nach neueren Versuchen von *Dux* und *Bodenstein*<sup>2)</sup> ein Wasserdampfdruck zwischen 0,004 und 2,3 mm keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Vielleicht rühren diese Widersprüche daher, daß die Wirkung des Wasserdampfes von der Reinheit des Chlorknallgases abhängt. *Dux* und *Bodenstein* haben vor Beginn der Versuche ihren Apparat einen Monat lang mit Chlorknallgas ausgewaschen. Bei dieser Unsicherheit der experimentellen Grundlagen scheint es verfrüht, eine Hypothese zu machen. Übrigens dürften sich die katalytischen Lichtreaktionen für photochemische Fundamentalversuche, bei welchen es sich allein um die primäre Lichtwirkung handelt, nicht eignen, da diese durch die sekundären Reaktionen gänzlich verdeckt wird.

##### Photochemische Ausbeute.

20. Wir haben bisher nur die umgesetzte Stoffmenge in Betracht gezogen. Aus ihr und der Wärmetönung des Gesamtprozesses erhält man da, wo die Strahlung potentielle chemische Energie erzeugt, den Bruchteil der absorbierten Strahlung, welcher in chemische Energie entsprechend

<sup>1)</sup> *D. L. Chapman* und *C. H. Burgess*, Proc. Roy. Soc. London 74 A, 400, 1905.

<sup>2)</sup> *M. Bodenstein* und *W. Dux*, Zeitschr. phys. Ch. 85, 318, 1913.

<sup>1)</sup> *M. Bodenstein*, Zeitschr. phys. Ch. 85, 351, 1913.

latenter Wärme sich umsetzt und welchen ich *photochemische Ausbeute* genannt habe; der Rest wird in thermometrische Wärme verwandelt. Die photochemische Ausbeute ist für die verschiedenen photochemischen Prozesse sehr verschieden, beträgt z. B. für die Wellenlänge 0,209, bei Ammoniakzersetzung 2 %, bei photochemischer Ozonisierung 46 %, bei der Zersetzung des Bromwasserstoffes 18,5 %, und es zeigt sich hier ein bemerkenswerter Parallelismus mit der Ausbeute bei der stillen Entladung.

Nach der gegebenen Theorie tritt Wärmeentwicklung schon bei dem primären photochemischen Prozeß ein, wenn das Quantum größer ist als die Wärmetönung dieses Prozesses; die Differenz wird in Wärme verwandelt. Ferner tritt Wärmeentwicklung bei den sekundären Prozessen ein. Es ergeben sich hieraus Fingerzeige für die Auffindung von technisch verwertbaren photolytischen Vorgängen, bei welchen die Wärmeentwicklung möglichst klein sein soll. Dazu muß das Quantum größer sein, als die Wärmetönung des primären Prozesses, aber nur um soviel, als zur Spaltung des Photolyten benötigt wird; ferner müssen die Wärmetönungen der sekundären Prozesse möglichst klein sein.

#### *Notwendigkeit der Vermehrung des Beobachtungsmaterials.*

21. Wenn man das Beobachtungsmaterial überblickt, auf welchem die geschilderten Schlüsse sich aufbauen, so erscheint dieses noch sehr geringfügig. Doch dürfte schon jetzt klar gemacht sein, daß die von Herrn *Einstein* angebahnte Einführung der Quantenhypothese in die Photochemie neue und fruchtbare Gesichtspunkte ergibt und vielleicht die Grundlage für eine Theorie der Photolyse liefern wird.

### **Zum Einfluß großer Städte auf das Klima.**

*Von Dr. Wilhelm Schmidt, Wien.*

Nach drei Richtungen wirken Großstädte auffallend auf ihr Klima ein: 1. durch das Verunreinigen der Luft mit Staub, Verbrennungsrückständen aller Art, auch gasförmigen Beimengungen; daher die fast ständige Dunstschicht und Neigung zu Nebeln; 2. durch das rasche Wegschaffen des gefallen Niederschlags; der Boden ist viel trockener als über dem offenen Land, die Verdunstungsmöglichkeit herabgesetzt, der Wasserdampfgehalt der Luft geringer; 3. durch erhöhte Lufttemperatur; zum Teil hängt sie damit zusammen, daß weniger Verdunstungswärme gebunden wird, daneben ist an veränderte Strahlungsverhältnisse zu denken, schließlich wirkt aber auch die in der Stadt selbst erzeugte Wärme dahin.

Der letzte Anteil läßt sich nun beiläufig bestimmen, ein Versuch, den *H. S. Eaton* im

Jahre 1877 für London durchgeführt hat<sup>1)</sup>. Er sei mit neueren Angaben wiederholt, dabei eine brauchbarere Größe zum Vergleich herangezogen, die Sonnenstrahlung.

Von den Wärmemengen, die in einer Stadt frei werden, stammt bei weitem das meiste aus der Verbrennung. Wird auch ein Teil — er ist immer nur sehr geringfügig — in andere Energieformen übergeführt, so mündet schließlich doch fast alles wieder in Wärme aus. Der durch Dampfkraft erzeugte elektrische Strom z. B., der den Wagen einer Straßenbahn treibt, wird unmittelbar in Erwärmung der Leitung, Funkenbildung, Erwärmung des Motors, Reibung, mittelbar als Bremswärme aufgezehrt. Auch bei den elektrischen Lampen geht das meiste gleich in Wärme über; die sichtbare Strahlung, die unter Umständen weiter hinaus in die freie Luft dringt, stellt nur einen kleinen Bruchteil dar.

Die Quellen für diese Wärme sind verhältnismäßig leicht zu fassen: in der Hauptsache ist es die zugeführte Kohle. Holz und flüssige Brennstoffe kämen nur in besonderen Fällen in Betracht; wo aber Strom von einer Überlandzentrale bezogen oder eine Wasserkraft ausgenutzt wird, wäre auch deren Energiegehalt zu berücksichtigen.

Ich führe die Rechnung zunächst für Wien und das Jahr 1913 durch. Hier wurden nach Mitteilung des statistischen Amtes des Magistrats 1 400 000 t Steinkohle, 50 000 t Braunkohle, 50 000 t Koks in das Gemeindegebiet eingeführt; die Ausfuhr ist unbedeutend. Die auf den Bahnhöfen verbrauchten Mengen sind darin allerdings nicht inbegriffen, man erhält also zu niedrige Zahlen. Je 1 kg der erwähnten Brennstoffe kann je nach ihrer Herkunft der Reihe nach 6000—8000, 3500—4500, 7000—7500 kg-Kalorien liefern, jedoch nur bei vollkommener Verbrennung; gewöhnlich ist die Ausbeute geringer, wir rechnen deshalb mit 4000, 2000 und 4000 Wärmeinheiten. Das eingeführte Holz — 200 000 Raummeter — wird nur zum Teil für Heizzwecke verwendet, kommt übrigens seiner Menge nach gar nicht in Betracht; andere Brennstoffe: Benzin, Petroleum u. dergl., liefern ebenfalls nur einen verschwindenden Beitrag gegenüber den erstangeführten drei Stoffen, deren Verbrennung etwa  $5.3 \cdot 10^{12}$  Kilogrammkalorien im Jahr entwickelt.

Auf eine andere Art von Verbrennung geht die erzeugte tierische Wärme zurück. Umständlicher und wohl weniger genau durchführbar wäre es, auch in diesem Fall den Verbrennungswert der über die Gemeindegrenzen eingebrachten Nahrung zu bestimmen; es genügt die Annahme eines Mittels für die tägliche Wärmeentwicklung eines Einwohners. Sie beträgt beim ruhenden und hungernden erwachsenen Menschen etwa 2300 kg-Kal im Tag, steigt mit zunehmender Arbeitsleistung bis über 5000 Kalorien. Mit Rücksicht auf die kleine Zahl von Schwerarbeitern

<sup>1)</sup> Presidential Address Roy. Met. Soc., Quart. Journ., 3, 309 (1877).

in einer Stadt, ferner auf den geringeren Beitrag der Frauen und Kinder dürfte 2000 Kalorien im Tag der angemessenste Mittelwert sein. Die 2 130 000 Einwohner von Wien setzen also im Jahr  $1,56 \cdot 10^{12}$  Kalorien in Freiheit. Für die in Wien gehaltenen 9500 Rinder und 35 000 Pferde Nutzvieh wird man etwa je die 4- bis 5-fache Wärmemenge anzunehmen haben, wie beim Menschen. Mit einem entsprechenden Zuschlag wegen des Kleinviehs gibt das ungefähr  $0,16 \cdot 10^{12}$  kg-Kal.

Die gesamte tierische Wärme lieferte also jährlich an  $1,8 \cdot 10^{12}$  Einheiten; dies zur Verbrennungswärme hinzugezählt, wird der Hauptanteil der entwickelten Wärme rund 7 Billionen große Kalorien. Was vernachlässigt wurde, etwa Verwesung u. ä., kommt daneben kaum irgendwie in Betracht, spielt sich übrigens ähnlich auch am freien Land ab.

Unter jener Zahl kann man sich nun nicht viel vorstellen, außer etwa, daß sie sehr groß ist; man wird lieber mit einer anderen vertrauten ständigen Energiequelle vergleichen, am besten wohl der Sonnenstrahlung. Zu dem Zweck rechnen wir die auf der Flächeneinheit erzeugte Wärmeenergie aus. Das ganze Wiener Gemeindegebiet von 270 qkm darf man dem nicht zugrunde legen, denn es umfaßt auch ausgedehnte Wälder, Felder und Auen. Auf Häuser, Höfe, Gärten und Straßen entfallen davon 86,7 qkm oder  $0,867 \cdot 10^{12}$  qcm; läßt man die umfangreichen öffentlichen Anlagen außer Betracht, dann sind es nur  $0,575 \cdot 10^{12}$  qcm — die dafür geltenden Zahlen sind im folgenden immer in Klammern angeführt. Damit erhält man eine Wärmeentwicklung von 8,1 (12,2) kg-Kal auf 1 qcm im Jahr. Die unmittelbare Sonnenstrahlung (die Bewölkung berücksichtigt) liefert in Wien 52,3 kg-Kal auf 1 qcm wagrechter Fläche<sup>1)</sup>; die künstlich der Stadt zugeführte Wärme macht also fast  $\frac{1}{6}$  ( $\frac{1}{4}$ ) der unmittelbaren Sonnenstrahlung aus.

Der Anteil ist hoch; er erscheint noch größer, wenn man bedenkt, daß der Hauptteil der Strahlung aus der wärmeren Jahreszeit stammt, während der Winter wegen des niedrigen Sonnenstandes wie auch wegen der stärkeren Bewölkung dagegen sehr zurücktritt. So strahlt die Sonne im Mittel im November, Dezember, Januar, Februar folgeweise 29, 15, 23, 52 g-Kal/qcm-Tag (andere Einheiten!) zu, während die Verbrennungswärme gerade in der Zeit noch erheblich mehr als ihr Jahresmittel, d. i. 22,1 (33,3) g-Kal/qcm-Tag liefert.

Eine andere Ausdruckweise führt die Bedeutung jener Menge vielleicht noch eindringlicher vor Augen. Der Himmel muß schon sehr klar sein, damit die Sonne in den tieferen Lagen auf 1 qcm zur Strahlung winkelrecht gestellter Fläche

1,4 g-Kal in der Minute entsendet; das entspricht in Wien zu Mittag in den Zeiten der Tag- und Nachtgleiche 0,94 g-Kal auf 1 qcm wagrechter Fläche in der Minute, um Sommer- und Winter-sonnenwende 1,27 und 0,48 derselben Einheit. Die Verbrennung wirkte also soviel, wie eine zusätzliche Dauer eines völlig reinen Sonnenscheins zu Mittag von fast 24 (mehr als 35) Minuten täglich im April oder wie einer 17 (26) Minuten im Sommer oder aber 46 (69) Minuten im Winter! Natürlich könnte dieser Betrag an Sonnenstrahlung nicht etwa unser Heizen ersetzen: er hätte nur annähernd denselben Einfluß auf die allgemeine Lufttemperatur, würde aber die Wärme nicht gerade dorthin liefern, wo wir sie besonders gesammelt brauchen.

Enger verbaute Städte werden noch höhere Zahlen ergeben. Zum Vergleich führe ich hier die von Berlin an, gerechnet allerdings bloß aus den beiläufigen Angaben vom Anfang des Jahrhunderts nach dem Konversationslexikon. Als Jahresverbrauch sind (1902) 1 800 000 t Stein- und 970 000 t Braunkohle ausgewiesen; sie liefern zusammen  $9,1 \cdot 10^{12}$  kg-Kal. Dazu noch die von den 1 888 000 Einwohnern aus der Nahrung erzeugte Wärme (mit dem gleichen Zuschlag von 10 % für Nutzvieh wie für Wien) zu  $1,5 \cdot 10^{12}$  gibt  $10,6 \cdot 10^{12}$  kg-Kal/Jahr. Sie verteilen sich auf das gesamte Weichbild von 63 qkm Fläche, also kommen im Durchschnitt im Jahr auf 1 qcm 16,8 kg-Kal. Das ist etwa ein Drittel der unmittelbaren Sonnenstrahlung in Berlin, denn die Beobachtungen im günstiger gelegenen Potsdam haben dafür im Mittel 53,9 kg-Kal/qcm-Jahr ergeben. Auch da sei die mittlere tägliche Strahlungsmenge für die Monate November—Februar, d. i. der Reihe nach 32, 16, 20, 48 g-Kal/qcm-Tag, der mittleren Wärmezeugung von mehr als 46 g-Kal/qcm-Tag gegenübergestellt.

Wie erwartet, macht die künstliche Wärmezufuhr im enger verbauten Berlin mehr aus als in Wien. Noch stärkere Häufung an einem Platz müßte sich in Brennpunkten gewerblicher Betriebe finden, die besonders viel Kohle verbrauchen, wie etwa von Hüttenwerken. Hier wäre außerdem die Erzeugung das ganze Jahr gleichmäßiger als in großen Städten, wo doch das Heizen während der Wintermonate mehr Wärme in Freiheit setzt.

Die höhere Temperatur der Städte gegenüber dem freien Land geht also im Winter in unseren Gegenden vornehmlich auf die besprochene Verbrennungswärme zurück; im Sommer hingegen wird man dem geringeren Ausfall an Verdunstungswärme und vielleicht den besonderen Strahlungsverhältnissen mehr Einfluß zuschreiben müssen. Die beiden letzten Ursachen kämen für Orte unter wärmerem Himmelsstrich mit geringer Industrie ziemlich allein in Betracht.

<sup>1)</sup> Die klimatischen Angaben alle nach J. v. Hann, Lehrbuch der Meteorologie, 3. Aufl.

## Zuschriften an die Herausgeber.

### Die Anomalie der Wasseroberfläche.

Zu einem unter obigem Titel in Heft 9 und 10 dieses Jahrgangs veröffentlichten Artikel von *Agnes Pockels*, der mir erst jetzt zur Kenntnis gekommen ist, möchte ich mir folgende kurze, Bemerkung erlauben.

Den Ausgangspunkt der Betrachtungen dieses Artikels bildet die bekannte Tatsache, daß verschiedene Stellen des Wasserspiegels eines stehenden Gewässers ein sehr ungleiches Aussehen zeigen, vor allem fallen gewisse glatte Stellen innerhalb lebhafter gekräuselter Teile des Wasserspiegels auf, die man nach *Forels* Vorgang in der Seenkunde als *Taches d'huile* (Ölflecke) bezeichnet. Verfasserin nimmt ohne weiteres an, daß die glatten Teile der Oberfläche, die jedenfalls einen anomalen Zustand aufweisen, hervorgerufen sind durch minimale Spuren verunreinigender Stoffe und knüpft daran die Besprechung einer Reihe sehr interessanter Experimente über normale Spannungserscheinungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten überhaupt, die uns hier nicht weiter beschäftigen soll.

An dieser Stelle möchte ich lediglich die Frage erörtern, entstehen die Ölflecke auf den stehenden Gewässern wirklich lediglich durch Beimengung gewisser organischer oder anorganischer Stoffe mit dem Oberflächenwasser oder sind noch andere Ursachen denkbar?

*F. A. Forel*, der überaus verdienstvolle Vorkämpfer auf so vielen Gebieten der Seenforschung, behandelt das Phänomen und seine Ursachen ausführlich im 2. Bd. seines klassischen Werkes „*Le Léman*“ (Lausanne 1895), S. 241 ff. Er hat schon im Jahre 1873 in einer Abhandlung „*Les taches d'huile du Lac Léman*“, die im *Bull. Soc. Vaudois, Sci. Nat.* Vol. XII, Lausanne 1873 erschien und zu den frühesten Arbeiten des rastlosen Forschers auf dem Gebiete der Seenkunde gehört, als die Ursache dieser Erscheinung, die man auf dem Genfer See *Fontaines* nannte, also fälschlich auf unterirdische Quellen zurückführte, die Ausbreitung sehr dünner Flüssigkeitshäutchen öligter Beschaffenheit über gewisse Teile des Sees bezeichnet. Die Dicke dieser Schicht schätzte *Forel* im allgemeinen auf nur 5  $\gamma\gamma$  (Millionstel Millimeter), so daß also 20 cem Öl genügen würde, um ungefähr eine Oberfläche von 4000 qm damit zu überdecken. *Agnes Pockels* hat in einer bereits 1892 erschienenen Arbeit (On the relative contamination, *Nature* Bd. 46, p. 468) für Olivenöl eine mögliche Dicke von nur 1,3  $\gamma\gamma$ , und für Terebinthensenz von 93  $\gamma\gamma$  gefunden.

Nun leuchtet ohne weiteres ein, daß da, wo ein Dampfer oder ein Motorboot die Wogen eines Binnensees durchfurcht oder wo an seinen Ufern sich irgendwelche hauswirtschaftliche oder industrielle Betriebe befinden, aus denen, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, fettige Bestandteile in den See gelangen, die Bildung solcher Ölhäutchen sich sehr einfach erklärt, namentlich der Umstand, daß sie sich vielfach vom Ufer aus ausbreiten. Für den Genfer See treffen diese Voraussetzungen durchaus zu, so daß *Forel* diese Erklärung der Ölflecken als allgemein zutreffend ansah und sie auch in sein berühmtes Handbuch der Seenkunde, Stuttgart 1901, aufnahm.

Es treten aber derartige Ölflecken, wie jedem Befahrer und Anwohner der Binnenseen wohl bekannt sind, an jedem See auf, auch an solchen, wo jene oben geschilderten Vorbedingungen absolut fehlen. Mithin müssen auch noch andere Ursachen für ihre Bildung vorhanden sein und diese müssen sogar die weitaus

häufigeren sein. Nun hat man angenommen, daß die Ölflecken durch lokal stärker auftretende Mengen von Plankton, namentlich von Phytoplankton, bedingt seien, welche ja Fette aller Art in genügender Menge enthalten. Ich hielt diese Ursache bei der Schnelligkeit, mit welcher die Ölflecke entstehen, ihre Form ändern und wieder verschwinden, von vorneherein für recht unwahrscheinlich, bin aber doch der Sache nachgegangen, fand aber unter 85 Fällen, in denen ich das Wasser der Ölflecken und benachbarter Teile der Seeoberfläche daraufhin untersuchte, resp. untersuchen ließ, nur in 4–5 Fällen eine merkliche Zunahme an Phytoplankton an jenen Stellen, die also lediglich auf Zufall beruhen muß.

Also entfällt auch diese Ursache der Ölfleckenbildung und man muß sich nach einer anderen umsehen, wobei wir die von *Forel* (a. a. O.) angeführten hier nicht wiederholen wollen, denn sie sind, wie *Forel* selbst richtig bemerkt, sämtlich hinfällig.

Meine seit einer Reihe von Jahren angestellten Beobachtungen haben mich dazu geführt, einen ganz anderen Grund für die Bildung von *Taches d'huile* anzunehmen, den ich bereits schon einmal flüchtig in meinen Beiträgen zur Kenntnis Pommerscher Seen, Ergänzungsheft 136 zu *Peterm. Mitt.*, Gotha 1901, S. 82 skizziert habe und hier etwas ausführlicher begründen möchte.

*Taches d'huile* konnte ich nicht beobachten, wenn entweder der Himmel wolkenlos oder vollkommen oder nahezu bedeckt war; dieselbe Beobachtung haben sehr viele Leute gemacht, welche ich bei Gelegenheit meiner Seenuntersuchungen über diesen Gegenstand befragt hatte. Bei vollkommen heiterem Himmel pflegt der See eine einzige glatte Oberfläche zu besitzen, bei vollkommen bedecktem Himmel dagegen gewahrt man nirgends eine solche, sondern überall größere oder geringe Kräuselungen, offenbar hervorgerufen durch leichte Luftströmungen, die unter dem Schutze des bedeckten Himmels standen. Ölflecke traten dagegen auf, sobald an einem sonst heiteren Himmel Wolken auftraten von verschiedener Größe und Form und zwar ist ihre eigene Größe und Form auf das innigste von der Größe und Gestalt der Wolken abhängig und natürlich auch vom Stand der Sonne. Es ist dies eine so vielseitig von mir und anderen gemachte Erfahrung, daß darüber gar kein Zweifel obwalten kann. Besonders deutlich tritt der Zusammenhang zwischen den Wolken und der *taches d'huile* zutage, wenn es sich um *Haufenwolken*; *nimbus* oder *strato-cumulus* handelt, welche bekanntlich ihre Gestalt fortwährend sehr schnell verändern. In dem Maße, wie diese Wolken sich bilden, sich vergrößern oder verkleinern, ihren Standpunkt wechseln und schließlich sich wieder auflösen, wechseln auch Form, Größe und Lage der Ölflecken. Über die Tatsächlichkeit des Zusammenhangs beider Erscheinungen kann auch nicht der geringste Zweifel walten, da ich ihn ungezählte Male beobachtet habe. Gibt man aber diesen Zusammenhang zu, so liegt die Ursache der Bildung der Ölflecken m. E. klar zutage. Treffen die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege bis zur Wasseroberfläche mehr oder minder große und mehr oder minder dichte Wolken, so geben sie einen nicht unbeträchtlichen Teil ihrer Wärmemenge an diese ab und der Teil der Seeoberfläche, welcher in der Verlängerung der Sonne und der betreffenden Wolke liegt, wird in einem geringeren Grade erwärmt, als derjenige, für welche die Wolke kein Hinderungsgrund mehr ist. Die Wirkung wird um so größer sein, je tiefer die Wolken stehen und gerade

nimbus und strato-cumulus gehören bekanntlich zu den tiefstehenden Wolkenformen. Man kann auch sehr deutlich beobachten, daß die Ölflecken sich um so deutlicher an den gekräuselten Teilen der Seeoberfläche abheben, je energischer die Wolkenbildung ist und je tiefer am Horizont sie auftritt.

Die den Wolken ausgesetzte Wasserschicht ist kühler als ihre Umgebung, sie sinkt etwas unter, wärmere Schichten aus der Umgebung strömen nach, auch diese werden unter dem Einfluß der Wolken stärker abgekühlt, als anderswo und so bildet sich schnell eine Stelle im Oberflächenwasser, die *spezifisch schwerer als ihre Umgebung* ist und dadurch der durch leichten Wind bewirkten Wellenbewegung der Oberflächenschicht Widerstand bereitet. Es entsteht also an dieser Stelle für die Wasserbewegung ein Knotenpunkt, besser gesagt eine Knotenfläche, von der aus die Wellen wieder zurückkehren. Sind die Ursachen der ungleichmäßigen Erwärmung verschwunden, d. h. haben die Wolken ihren Standpunkt, ihre Größe und Dichte geändert, so ist damit auch die Erscheinung der Ölflecke verschwunden bzw. haben sich ihr Standpunkt und Ausdehnung verändert und somit erklärt sich m. E. das blitzschnelle Auftreten und Wiederverschwinden, sowie die so äußerst wechselnde und komplizierte Form der Ölflecken als eine *durch thermische Zustandsänderungen verursachte Interferenzerscheinung an Wasserwellen*.

Allerdings ist es mir bisher nicht gelungen, Temperaturunterschiede zwischen taches d'huile und anderen Seeteilen zu konstatieren, da mir kein Instrument zur Verfügung stand, die Temperatur so dünner Flüssigkeitsschichten, wie sie hier auftreten, messen zu können. Um so mehr war ich erstaunt, daß G. Schneider einmal in nur 4 m tiefem Obersee bei Reval am 30. Juli 1904 die Oberflächentemperatur einer glatten Stelle um 1,3° kühler fand, als diejenige einer gekräuselten in ihrer unmittelbaren Nähe, eine Beobachtung, deren wissenschaftlicher Wert mir sehr zweifelhaft vorkommt, weil Schneider kein anderes Instrument zur Verfügung stand, als das bekannte Quellenthermometer. (*Archiv für Biontologie*, Herausg. von der Ges. naturw. Freunde in Berlin, Bd. II, Berlin 1908.)

Jedenfalls wird es einer verfeinerten Technik in der Erforschung der Thermik eines Sees noch gelingen, die Temperatur auch sehr dünner Flüssigkeitsschichten festzustellen, und dann wird eine experimentelle Bestätigung meiner Theorie m. E. nicht ausbleiben. Daß die Ausbreitung ölgiger Bestandteile über einzelne Teile des Sees selbstverständlich auch häufig zur Bildung der taches d'huile beitragen kann, betonte ich bereits oben. Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß es neben „objektiven“ Ölflecken auch „subjektive“ gibt, die vom Standpunkt des Beobachters abhängen; der Unterschied beider Erscheinungen läßt sich leicht feststellen, wenn mehrere Beobachter gleichzeitig an verschiedenen Stellen aus einer bestimmten Gegend des Sees beobachten, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die vertikale Entfernung der Beobachtung vom See dabei eine entscheidende Rolle spielt. Das Kapitel der Ölflecken bietet ein dankbares Feld für die Beobachtungskunst der Anwohner eines Sees und verdient eine eingehende monographische Bearbeitung.

Jena, den 1. Juli 1917.

Prof. Dr. W. Halbfaß.

#### Kulturverfahren zur Vermehrung der Getreideerzeugung.

In Nr. 23 der „Naturwissenschaften“ d. J. findet sich Seite 387 ein Referat aus den *Compt. rend.* 164, 1917, in dem über ein Kulturverfahren *Devauv'* zur Vermehrung der Getreideerzeugung berichtet wird.

Hierzu habe ich folgendes zu bemerken:

Zur Anzucht kräftiger, reichblühender Pflanzen werden in unserem botanischen Garten die Samen einjährig überwinternder Pflanzen: *Digitalis purpurea*, *Campanula Medium*, *Oenothera Lamarckiana*, *Viola tricolor maxima* u. a. bereits Ende Juli in die Frühbeete ausgesät, die jungen Pflanzen alsdann vertopft und anfangs September ins freie Land gesetzt. Bis zum Schluß der Vegetationsperiode entwickeln sie sich so weit, daß sie schneelose Winter unter einer leichten Fichtenreisigdecke gut überdauern.

Diese gärtnerische Erfahrung wandte ich anfangs August 1915 auf Roggen (Schlanstedter) an. Die ausgesäten Getreidekörner entwickelten noch in demselben Jahre Büschel bis zu 20 cm Durchmesser. Der Boden war nicht gedüngt, hielt sich aber infolge seiner geschützten Lage und der großen Absorptionsfähigkeit des Auenlehms für Wasser gleichmäßig feucht. Am 23. Mai 1916 blühte das ganze 10 qm große Roggenbeet. Aus jedem Büschel waren 6–8 Halme aufgeschossen. Die Halmhöhe betrug 160 cm im Durchschnitt. Ein Behäufeln und Verpflanzen der Getreidebüschel hatte nicht stattgefunden, damit ein Vergleich mit der landwirtschaftlichen Kultur leichter durchführbar blieb. Das Ernteergebnis übertraf das eines Parallelversuches mit Wintergetreide derselben Rasse in seiner Körnermenge beinahe um das Doppelte, in seiner Strohgewichtsmenge um das Dreifache. Der Roggen war 14 Tage früher reif gegenüber dem im Oktober zur Erde gebrachten Saatgute.

Der Versuch hatte zunächst orientierenden Sinn. Ob deshalb die in Reihe aufgewachsenen Roggenbüschel je einem Samenkorn ihren Ursprung verdanken oder aus einem Komplex von Einzelpflanzen bestanden, wurde nicht ermittelt. Nach dieser Richtung soll in diesem Jahre die Kultur geleitet werden; ebenso muß, wenn die Rentabilität des Verfahrens geprüft werden soll, das Verhältnis der Aussaatmenge zum Ernteergebnis zahlenmäßig festgelegt werden.

Die meteorologischen Elemente: Boden- und Lufttemperatur, Feuchtigkeitsgehalt u. a. während der Zeit vom August 1915 bis Juni 1916 wurden dagegen täglich gemessen.

Die klimatischen Faktoren sind ausschlaggebend bei diesem frühzeitigen Kulturverfahren. Zweifellos versprechen nur ganz günstig gelegene Örtlichkeiten Erfolg. Der Großbetrieb muß jedoch so eingestellt sein, daß er unter allen Umständen mit Ernteertrag rechnen kann. Diesen gewährleistet die übliche Oktobereinsaat.

Leipzig, den 24. Juni 1917.

Dr. B. Stange.

#### Berichtigung zu dem Aufsatz: Der Streit um das Elektron.

Ich entspreche einem Wunsche des Herrn Ehrenhaft, indem ich folgende Bemerkung nachtrage. Ich hatte es in meinem Aufsatz als zweifelhaft hingestellt, ob Herr Ehrenhaft das Prinzip der Messung der Einzel Ladungen selbständig gefunden hat, oder ob er durch Millikans Mitteilung darauf hingeführt worden ist. Mir war dabei eine ganz kurze Notiz entgangen, die Herr Ehrenhaft schon im März 1909 im Wiener An-

zeiger veröffentlicht hat. In dieser hat er schon damals die Möglichkeit der Messung der Einzelladungen richtig erkannt und im Prinzip beschrieben. Ich wünsche dies hiermit ausdrücklich anzuerkennen und meine Darstellung in diesem Punkte zu berichtigen.

Gießen, den 29. Juni 1917.

Prof. Dr. Walter König.

### Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin

In der Fachsitzung am 21. Mai hielt Dr. R. Prietze (Berlin) einen Vortrag über ein Vermächtnis von Barth und Nachtigal, in dem er zunächst einen Überblick über die Erforschung des Sudans und seiner Volksstämme gab und sodann die Verdienste der beiden Heroen aus jener klassischen Epoche der deutschen Afrikaforschung eingehend würdigte. Der erste Vertreter der Mittelmeerkultur, der den König von Bornu besuchte, war *Leo Africanus*, ein getaufter Maure, der zu Beginn des 16. Jahrhunderts ausgedehnte Reisen in Nordafrika unternommen hatte.

Der Schwerpunkt der Völkerkunde Zentralafrikas liegt in der Kenntnis der Sprachen, und darum ist die linguistische Forschung, die im wesentlichen eine Frucht deutschen Schaffens ist, als ethnologische Leistung ersten Ranges zu bewerten. Trotz ihrer großen Erfolge auf geographischem wie ethnographischem Gebiet haben weder Barths sechsjährige, noch Nachtigals fünfjährige Reisen den Kostenaufwand von 10 000 Talern erreicht. Trotzdem sie unter den wilden, häufig von religiösem Fanatismus ergriffenen Stämmen nie ihr Christentum verleugneten und häufig in Lebensgefahr schwebten, haben sie niemals auf afrikanischem Boden ein Gewehr abgefeuert. Eingehend schilderte der Vortragende, wie mühevoll und zeitraubend die grammatikalische Forschung in solchen Ländern ist, wie die Neger die Frage nach dem Namen eines Flusses oft nur mit dem Wort „Wasser“, nach demjenigen einer Pflanze mit dem Wort „Kraut“ beantworten. Alle diese Schwierigkeiten wußten beide Forscher mit Geschick zu bemeistern. Die Kenntnis von Land und Volk ist uns erst erschlossen, wenn die Sprache der Bewohner erforscht ist, und ohne diesen Ariadnefaden ist es nicht möglich in das Labyrinth der geistigen Kultur und der historischen Überlieferungen der einzelnen Stämme einzudringen.

Der Hamburger Heinrich Barth machte Bornu südlich des Tschadsee, zu seinem Operationszentrum und erforschte von dort auf ausgedehnten Reisen, die sich zusammen auf rund 25 000 km erstrecken, die Staatengebilde des Sudans, wobei sich eine kulturelle Überlegenheit des Westens über den Osten feststellen ließ. Barth hielt sich als erster Europäer längere Zeit in Timbuktu auf, dem afrikanischen Athen, das früher eine Bibliothek von 1600 Bänden beherbergt hatte und ein Zentrum afrikanischer Gelehrsamkeit gewesen war. Eine besonders große Anziehungskraft übten die beiden großen Völkerfamilien der Fulbe und der Haussa auf Barth aus. Der Durchschnittsbetrag der von ihm für jede Sprache gesammelten Wörter übersteigt 2000. Leider aber fand er keine Muße, sich mit Erzählungen aus dem Munde der Eingeborenen zu beschäftigen, die doch die wahre Quintessenz linguistischer Studien sind. Auch ein Mangel an plastischer Gestaltungskraft haftete ihm an, und sein Werk blieb unvollendet.

Gustav Nachtigal aus Eichstedt bei Stendal, der naturwissenschaftlich gebildete Arzt, ergänzte in glück-

licher Weise die Arbeit des Historikers. Er war als einziger Europäer nach Tibesti gekommen, jenem höchsten Gebirgslande in der östlichen Sahara, wo er mit knapper Not dem Tode entrann. Er erforschte unter Einsetzung seines Lebens Wadai im Osten des Tschadsee, nachdem er in Bornu das Kanuri, die am höchsten entwickelte und schönste der Sudansprachen studiert hatte. Die weitere Ausarbeitung seiner linguistischen Arbeiten sollte der Vortragende, der Sohn seiner Schwester, übernehmen, ein Plan, den anfangs der Tod Nachtigals, später langjährige Krankheit des Vortragenden vereitelte. Nach jahrelanger Vorbereitung durch Sprachstudien in verschiedenen Ländern Nordafrikas, Gewinnung zusammenhängender Texte, namentlich von Liedern und Sprichwörtern, ist er jetzt in den Stand gesetzt, mit Unterstützung der Gesellschaft für Erdkunde die Weiterbearbeitung des im Besitze der Königlichen Bibliothek befindlichen handschriftlichen Materials fortzusetzen. O. B.

### Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten.

Über den Verlauf der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion. I. Zellfreie Gärung in alkalischen Lösungen; von Carl Neuberg und Eduard Fürber. *Bioch. Zeitschr.* 78, 238. 1916. Nachdem Neuberg und Mitarbeiter früher festgestellt hatten, daß einerseits im Reagenzglas Traubenzucker und seine Isomeren nicht nur durch Ätzlaugen, sondern auch durch schwach alkalisch reagierende Stoffe, wie Karbonate, Bikarbonate, Sulfite, Phosphate und Borate leicht in Methylglyoxal übergeführt werden können, und andererseits Zymase gegen 0,5 n-KOH viel weniger empfindlich ist, als man früher geglaubt hatte, konnte der Versuch gewagt werden, alkoholische Gärung bei alkalischer Reaktion vorzunehmen. Obgleich es als ausgemacht galt, daß die Gärung durch Hefe nur bei schwach saurer Reaktion vor sich geht, zeigte es sich jetzt, daß sie auch in alkalischer Lösung durchgeführt werden kann. Geeignete Alkalisatoren sind die zuvor erwähnten schwach alkalisch reagierenden Stoffe. In ihrer Gegenwart gären nicht nur Hexosen, sondern auch Rohrzucker; d. h. Invertase ist entgegen den bisherigen Voraussetzungen auch bei erheblicher OH-Ionenkonzentration wirksam. Um ein klares Bild von diesen neuartigen Verhältnissen zu gewinnen und Beeinflussung der lebenden Substanz auszuschließen, kann man mit Hefensaft arbeiten. Solche rein enzymatischen Gäransätze vergären bei einem Zuckergehalt von 5 % und Zugabe von  $\frac{1}{10}$  Volumen an wässriger Alkalisatorlösung in Gegenwart von 10 % Toluol (!) vollständig bei einer Gesamtalkalinität von 0,1 bis 0,2 m-Dialkalkarbonat, Metaborat und Trialkaliphosphat, während die Konzentration an sekundärem Alkalisulfit nur 0,02 m entsprechen darf. Weiterhin ergab sich die grundsätzlich wichtige Tatsache, daß der Zeitpunkt des Alkalisatorzusatzes von wesentlicher Bedeutung ist. Fügt man nämlich die Alkalisatoren erst hinzu, nachdem das Saft-Zucker-Gemisch gerade zu gären begonnen hat, dann sind 2,5mal so hohe Alkalikonzentrationen anwendbar. Auch dabei verschwindet der Zucker vollständig.

Die Wirkung der alkalischen Zusätze äußert sich — und damit erlangt die ganze Erscheinung erhöhte Bedeutung für die Erklärung des Zuckerabbaus bei der Gärung — in einer spezifischen Veränderung der Gärprodukte. Diese besteht in einer verminderten

Produktion von Alkohol, einer vermehrten Erzeugung von Aldehyd, in einer beträchtlichen Steigerung der Glycerinmenge und in der Bildung eines neuen alkoholischen Gärproduktes aus der 3-Kohlenstoffreihe, des Trimethylenglykols.

Die alkalisch reagierenden Stoffe beeinflussen die alkoholische Gärung also in doppelter Weise. Einmal handelt es sich um eine allgemeine Gärungshemmung, die von der OH-Ionen-Konzentration abhängt. Daneben besteht eine Einwirkung des Alkalis auf die Vorgänge, die sich bei der Gärung vor dem Beginne der CO<sub>2</sub>-Entwicklung abspielen. Diese vorbereitenden Stufen des Zuckerzerfalls unterliegen, wenn sie einmal eingeleitet sind, keiner Beeinträchtigung durch den nachträglichen Zusatz der gleichen, sonst hemmenden Alkalimenge. Das Bild, das sich nach Beendigung der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion darbietet, zeigt eine gewaltige, bisher niemals erzielte quantitative Verschiebung der Gärungsprodukte.

**Die Eberwurz als Wetterpflanze und Nahrungsmittel.** Die Eberwurz oder Wetterdistel (*Carlina acaulis* und *C. vulgaris*, stempellose und gemeine Wetterdistel) kommt im nördlichen und westlichen Deutschland verhältnismäßig selten, häufiger in Mitteleuropa und Süddeutschland vor. Vor allem trifft man sie auf Kalkbergen, steinigen Hügeln, selten auf Sandboden an. Besonders häufig ist sie in den bayerischen Alpen. Sie wird in landwirtschaftlichen Kreisen und von Bergsteigern und Wanderern auch Wetterrose und Wetterprophet genannt. Wurzeln und Blütenscheiben wurden früher nur ausnahmsweise genossen, obgleich die Wurzeln auffallend nach Sellerie schmecken. Besonders beachtet wurde aber die Eberwurz schon immer von Leuten, die über das Wetter des kommenden Tages etwas Genaueres erfahren wollen, also von Landwirten und Wandernern. Wenn man sich etwas über das bevorstehende Wetter unterrichten will, so braucht man nur die große, dem Wurzelstock unmittelbar aufsitzenden Blätter, die strohgelben Blüten der Eberwurz genauer anzusehen. Strecken sich besonders die silberfarbigen länglichlanzettlichen Hüllschuppen der stempellosen Eberwurzblüte wagerecht aus, so gibt es nach den vielen Erfahrungen, die man in dieser Hinsicht gemacht hat, am nächsten Tage schönes Wetter mit meist blauem Himmel. Wenn jedoch die Eberwurz ihre Blütenhüllschuppen zusammenzieht und diese gleich einem Dache die Blüte bedecken, so gibt es Regen. Die breite, wollige 6—7 cm große Blüte muß sich besonders im Gebirge beim Anzuge eines Unwetters zeitig schützen, weil sonst die zahlreichen, sehr dicht stehenden wolligen Röhrenblüten nur sehr schwer trocknen würden, und unter Umständen leicht faulen. Das Dach auf den glatten Schuppen läßt den Regen schnell abfließen und kein einziges Tröpfchen kann so in die Blüten eindringen.

Die ausgereiften Fruchtköpfchen der Eberwurz, die aus vielen Hunderten von einzelnen trockenhäutigen Strahlenbüscheln bestehen, soll man durch geschickten Druck immer leicht von der mit scharfen Dornen besetzten Pflanze loslösen. Vor allem sollen nach neueren Mitteilungen über die weitere Verwendung der Pflanze schon etwa 100 Fruchtscheiben der in manchen Gegenden recht häufigen Pflanze vollauf genügen, um ein gutes Kopfpolster herzustellen. Im Sommer sollen alsdann die aus dem Samen aufspießenden Blüten ein sehr wohlschmeckendes Gemüse liefern, das vor

allem wegen seines Milchgehaltes und wahrscheinlich auch wegen seines hohen Kalkgehaltes sehr nahrhaft ist. Nach *Daxler* enthält die Eberwurz auch ein leichtflüchtiges Öl, ferner Harz und Zucker. Sie kann daher dort, wo sie auf sonnigen Höhen an Wegrändern und auf steinigem trocknen Ödländereien oft massenhaft vorkommt, leicht und wohlfeil gesammelt und jedenfalls noch in mancher Hinsicht auszunützen gesucht werden. **B. H.**

**Der Kleber im Lichte der Kolloidchemie.** Wie alle quellbaren Stoffe haben *Gliadin* und *Glutenin* einen mikroskopisch feinwabigen Bau. Beide sind Quellstoffe, die nach dem Austrocknen sehr leicht wieder Wasser aufnehmen. Beide stellen unbiegsame (unelastische) Quellstoffe (Gele) vor. Die Kleberbildung beruht auf gegenseitiger irreversibler Adsorption der quellenden Kleber-Eiweißstoffe. — *Gliadin* ist jedenfalls der Hauptquellstoff und Schutzquellstoff der Mehl-Eiweißstoffe. Die Entquellung des unelastischen Kleber-Gels ist nicht reversibel. Das Eiweißgewicht ist das dehydrierte, irreversible Kleber-Gel. Die Beeinflussung der Backfähigkeit durch Fett beruht auf einer reversiblen Adsorption des Fettes durch das Kleber-Eiweiß. Organische Säuren bewirken eine stärkere Quellung des Gliadins und Glutenins und eine erhöhte Hydratisierung des Kleber-Eiweißes. Neutralsalze wirken auch bei der Kleberbildung quellungshemmend. Geringe Mengen organischer Säuren zu gesalzenen Teigen wirken quellungsfördernd beim Kleber und beeinflussen damit die Backfähigkeit günstig. Im engeren Sinne muß die Kleberbildung jedenfalls als ein Teil der erst neuerdings mehr bearbeiteten und erforschten Kolloidchemie betrachtet werden. (*Mohs, Zeitschrift f. d. gesamte Getreidewesen*, 1916, S. 239—259.) **B. H.**

**Das Kolbenschild als Faserpflanze.** Nach den Mitteilungen der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft 1916 (Stück 46) ist es Prof. Dr. *Hoering*-Berlin gelungen, ein Verfahren aufzufinden, verhältnismäßig leicht die Bastfaser des bei uns in ganz Deutschland sehr häufig vorkommenden Kolbenschildes fabrikmäßig zu gewinnen. Wir kennen bei diesem Schilf, der Typhapflanze (auch Bumskeule oder Schmakedutschen genannt) zwei Arten (*Typha latifolia* und *Typha angustifolia*). Die betriebsmäßig erhaltenen Schilffasern können bequem zur Streckung von Hanf, Flachs, Jute, Baumwolle und Wolle verwandt werden. Es hat sich bereits eine Forschungsgesellschaft zur Verwertung der Schilffaser gebildet, die die Unterstützung des Reichsamtes des Innern findet. Eine Anleitung zur leichten Gewinnung des Kolbenschildes, sowie Angaben über Lieferungsbedingungen und Preise kann man von der Forschungsgesellschaft für Typhaverwertung, Berlin W. 62, Ahornstraße 2, erhalten. Besitzer von größeren Gewässern, Seen, Teichen usw., die Kolbenschildbestände aufweisen, werden von der Gesellschaft aufgefordert, ihre Unterstützung dem obigen vaterländischen Zwecke rasch und tatkräftig zu leihen. — **B. H.**

**Zuckerflagellaten.** Dem Freiburger Zoologen *F. Doflein* ist es gelungen, die Flagellate *Polytomella agilis* in Zuckerlösungen zu züchten. Die *P.* ist eine Verwandte der Chrysomonadinen, hat aber keine Chromatophoren und kann daher nicht gleich jenen wie eine echte Pflanze ihre Nahrung mit Hilfe des Lichtes rein aus anorganischen Stoffen gewinnen, sondern verhält sich wie eine Alge im Dunkeln, die ebenfalls aus Zucker Stärke zu bilden vermag. Beim Züchten in

reinen Salzlösungen brauchen die P. zunächst ihren Vorrat an Stärke auf und verhungern dann rasch; auch der Zusatz von Peptonen hilft da nicht, wohl jedoch der von Zucker, einerlei welcher Art dieser sei: Rohr-, Trauben-, Fruchtzucker, Arabinose, Xylose; sogar aus Dextrin oder Glycerin erzeugen sie Stärke. *Doflein* nennt daher die kleine Gruppe niedriger Wesen, zu denen er außer P. einige andere Gattungen (*Polytoma*, *Chilomonas*?) rechnet, Zuckerflagellaten, spricht ihnen einen „rudimentären Stoffwechsel“ zu und möchte sie von grünen Vorfahren unter Verlust der Chromatophoren ableiten. (S. *Biol. Centralbl.* Bd. 33, 1916 S. 439—447). M.

**Über einen Fall von Vergiftung durch Gase der Ammoniakfabrik** berichtet Dr. *Leybold*. Bei einem tödlichen Unfall in einer kleinen Gasanstalt war als Todesursache chronische Bleivergiftung angenommen worden, doch ergab eine Nachprüfung des Vorfalles, daß die Vergiftung durch Einatmen von giftigen, aus dem Ammoniakstättiger entweichenden Gasen erfolgt war. Beim Bedienen dieses Apparates, namentlich beim Neuauffüllen mit Schwefelsäure, waren dabeistehende Personen öfters ohnmächtig geworden. Die Begutachtung des Apparates durch Prof. *Drehschmidt* ergab, daß der Deckel des Sättigers nicht dicht aufgeschraubt war, ferner daß der Betrieb nicht ordnungsgemäß geleitet worden war, indem die Säure bis zur stark alkalischen Reaktion mit Ammoniak übersättigt wurde. Infolgedessen war das Neuauffüllen des Sättigers mit Säure besonders gefährlich, weil hierbei Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff in den Raum entwichen. Beide Gase sind aber starke Gifte, namentlich ruft Cyanwasserstoff schon in Spuren Krankheitserscheinungen hervor. Nachdem festgestellt ist, daß der Gasmeister gerade beim Nachfüllen der Säure öfters ohnmächtig wurde, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß er diese gefährlichen Gase in solcher Menge eingeatmet hat, daß sie tödlich wirken mußten. (*Journ. Gasbel.* 1916, Bd. 59, S. 256—257.) S.

**Über das Wärmeleitvermögen einiger Metalle bei tiefen Temperaturen.** Bekanntlich nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Metalle bei tiefen Temperaturen außerordentlich zu. Bei der großen Analogie zwischen dem Wärmeleitvermögen und der elektrischen Leitfähigkeit ist die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ein wichtiges neues Problem. Von *R. Schott* (*Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* Bd. 18, S. 27, 1916) werden einige diesbezügliche Versuche mitgeteilt. Die Versuchsanordnung stützte sich auf ein von *Lees* angegebene Prinzip, bei dem auf der einen Seite des Wärmeleiters eine bestimmte Wärmemenge elektrisch entwickelt und die andere Seite auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Die Messung des so erzeugten Temperaturgefälles geschieht durch Thermoelemente. Die Messungen gehen schnell von statten und erlaubten es dem Verfasser, ein großes Versuchsmaterial zu sammeln. Dabei wurde besonders beachtet, in welcher Weise sekundäre Einflüsse (Verunreinigungen oder Kristallstruktur des Wärmeleiters) das Wärmeleitvermögen beeinflussen. Gemessen wurden Stäbe aus Kupfer, Aluminium, Blei und Cadmium. Das Wärmeleitvermögen des Kupfers nahm bei tiefen Temperaturen sehr stark zu, ebenso wie es bei der elektrischen Leitfähigkeit gefunden wor-

den ist. Bei unreinem Metall war die Zunahme bedeutend geringer. Beim Aluminium fand sich eine Abnahme des Wärmeleitvermögens mit sinkender Temperatur, bei Blei und Cadmium eine geringe Zunahme. Die Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit des auf dem Felde der Ehre fallenen Verfassers wurde von *A. Eucken* besorgt. P. Lg.

**Über die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Superphosphate und die Verwendung der gewonnenen Ammoniakphosphate** macht Professor *Gerlach* (Bromberg) interessante Mitteilungen, die im Hinblick auf die durch den Krieg bedingte Knappheit an Schwefelsäure besondere Beachtung verdienen. Die Versuche ergaben, daß Ammoniak von frischem oder getrocknetem Superphosphat lebhaft und unter starker Wärmeentwicklung absorbiert wird. Als Endprodukt entsteht hierbei durch Umsetzung des Ammoniaks mit dem im Superphosphat enthaltenen Gips Ammoniumsulfat neben in Wasser unlöslichem Calciumphosphat. Zu den Versuchen wurde unmittelbar aus der Kammer entnommenes Superphosphat benutzt, das nicht getrocknet und fein gemahlen war. Es wurde in einer langsam rotierenden Trommel mit Ammoniak zusammengebracht, das in kurzer Zeit zum größten Teile (ca 90 %) gebunden wurde; der nicht absorbierte Rest des Ammoniaks kehrt in den Betrieb zurück. Durch die starke Erwärmung während der Ammoniakaufnahme verliert das Superphosphat den größten Teil seines Wassergehaltes, und es bleibt eine trockene Masse zurück, die sich leicht fein mahlen läßt; sie enthält 6—9 % Ammoniak. Versuche in größerem Maßstabe verliefen ebenfalls glatt und berechtigten zu der Erwartung, daß die fabrikmäßige Darstellung des neuen Erzeugnisses wohl keine Schwierigkeiten bereiten wird. Die Phosphorsäure geht zwar durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Superphosphat zum größten Teile in eine in Wasser schwer oder gar nicht lösliche Form über, sie ist jedoch in verdünnter Zitronensäure löslich. Das Produkt läßt sich monatelang lagern, ohne daß Ammoniakverluste eintreten.

Auf Grund dieses günstigen Befundes hat Verfasser sowohl in Vegetationsgefäßen wie in unmauerten Parzellen Düngungsversuche angestellt, deren Ergebnis in mehreren Tabellen dargestellt ist. Man ersieht daraus, daß das Ammoniakphosphat sowohl hinsichtlich seiner Stickstoff- als auch seiner Phosphorsäurewirkung dem Ammoniaksuperphosphat durchaus ebenbürtig ist. Weitere Versuche auf freiem Felde sind eingeleitet.

Das neue Erzeugnis besitzt aber gegenüber dem Ammoniaksuperphosphat, das bekanntlich eine Mischung von aufgeschlossenem, getrocknetem Kalkphosphat mit Ammoniumsulfat ist, den Vorzug, daß zu seiner Herstellung keine Schwefelsäure erforderlich ist, die ja keinen Düngewert besitzt und infolgedessen den Ammoniakstickstoff nur verteuert. Dies ist im gegenwärtigen Zeitpunkt besonders wichtig, weil die zur Herstellung von Schwefelsäure notwendigen Schwefelkiese zum größten Teil aus dem Ausland bezogen werden und jetzt nur schwer zu beschaffen sind. Außer den Kosten für die Schwefelsäure werden aber auch die Kosten für das Eindampfen des Ammoniumsulfats sowie für das Trocknen des rohen Superphosphates gespart, weil bei dem neuen Verfahren direkt trockenes Ammoniakphosphat erhalten wird. (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1916, I, S. 13—14, 18—20.) S.

## Die Naturwissenschaften

berichten über alle Fortschritte auf dem Gebiete der reinen und der angewandten Naturwissenschaften im weitesten Sinne. Sendungen aller Art werden erbeten unter der Adresse:

## Redaktion der „Naturwissenschaften“

Berlin W 9, Link-Str. 23/24.

Manuskripte aus dem Gebiete der biologischen Wissenschaften wolle man an Prof. Dr. A. Pütter, Bonn a. Rh., Coblenzer Str. 89, richten.

erschienen in wöchentlichen Heften und können durch den Buchhandel, die Post oder auch von der Verlagsbuchhandlung zum Preise von M. 24.— für den Jahrgang, M. 6.— für das Vierteljahr, bezogen werden. Der Preis des einzelnen Heftes beträgt 60 Pf.

Anzeigen werden zum Preise von 50 Pf. für die einspaltige Petitzeile angenommen.

Bei jährlich	6	13	26	52 maliger Wiederholung
	10	20	30	40 % Nachlass.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer, Berlin W 9, Link-Str. 23/24.  
Fernsprecher: Amt Kurfürst 6050-53. Telegrammadresse: Springerbuch.  
Reichsbank-Giro-Konto. — Deutsche Bank, Depositen-Kasse C.  
Postcheck-Konto: Berlin Nr. 11100.

Soeben ist erschienen und durch mich zu beziehen

### Merck's Reagenzien-Verzeichnis

enthaltend die gebräuchlichen Reagenzien und Reaktionen geordnet nach Autorennamen

Zum Gebrauch für chemische, pharmazeutische, physiologische und bakteriologische Laboratorien sowie für klinisch-diagnostische Zwecke

Vierte Auflage

Abgeschlossen im Juli 1916

In Leinwand gebunden Preis M. 8.—

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Dem naturwissenschaftlichen Forscher unentbehrlich!

### Handwörterbuch der Naturwissenschaften



Das Gesamtgebiet der Naturw. umfassend. 10 Bände mit über 12000 Seiten Text u. 8863 Abb. Preis 230 Mk. gebunden (200 Mk. ungebunden) Zur Erleichterung der Anschaffung werden bequeme Monats- oder Quartalsraten eingeräumt. Ein Band zur Ansicht ohne Kaufzwang. Prospekt kostenfrei.

Hermann Meusser Buchhandlung

BERLIN W 57/9, Potsdamerstraße 75

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Vor kurzem erschien:

# Die quantitative organische Mikroanalyse

Von

**Dr. Fritz Pregl**

o. ö. Professor der medizinischen Chemie und Vorstand des medizinisch-chemischen Instituts an der Universität Graz

Mit etwa 38 Textabbildungen

Preis M. 8.—; in Leinwand gebunden M. 9.—

# Fortschritte der Teerfarbenfabrikation

und verwandter Industriezweige

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen

Deutschen Reichs-Patente

dargestellt von

Professor Dr. **P. Friedlaender**

Dozent an der Technischen Hochschule zu Darmstadt

Zwölfter Teil — 1914—1916 — Preis M. 72.—

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

---

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

---

Vor kurzem erschien:

## **Die Konstitutionelle Disposition zu inneren Krankheiten**

Von Dr. **Julius Bauer**

Wien

Mit 59 Textabbildungen — Preis M. 24.—; in Leinwand gebunden M. 26.40

---

Vor kurzem erschien:

## **Morbus Basedowi und die Hyperthyreosen**

Von

**Dr. F. Chvostek**

Professor der Internen Medizin an der Universität Wien

Preis M. 20.—; in Halbfranz gebunden M. 25.80

(Bildet ein Band des Speziellen Teils der „Enzyklopädie der klinischen Medizin“.  
Herausgegeben von L. Langstein-Berlin, C. v. Noorden-Frankfurt a. M.,  
C. v. Pirquet-Wien, A. Schittenhelm-Kiel.)

---

Vor kurzem erschien:

## **Zur Pathologie und Therapie des menschlichen Oedems**

**Zugleich ein Beitrag zur Lehre von der Schilddrüsenfunktion**

Eine klinisch-experimentelle Studie aus der I. medizinischen Klinik  
und dem pharmakologischen Institute in Wien

Von Dr. **Hans Eppinger**

a. o. Professor, Assistent der ersten medizinischen Klinik der Universität Wien

Mit 37 Textabbildungen — Preis M. 9.—

---

Vor kurzem erschien:

## **Physiologie und Pathologie der Leber**

Nach ihrem heutigen Stande

Mit einem Anhang über das Urobilin

Von Professor Dr. **F. Fischler**

Preis M. 9.—

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung**

---

Verlag von Julius Springer in Berlin W9. — Druck von H. Schömann in Berlin SW.