

G. Hellmann als Forscher.

Zu seinem siebenzigsten Geburtstag.

Von K. KNOCH, Berlin.

Am 3. Juli 1924 feiert der o. Professor emerit. der Berliner Universität und frühere langjährige Direktor des Preußischen Meteorologischen Instituts, der Geheime Regierungsrat Dr. G. HELLMANN, seinen siebenzigsten Geburtstag. Diese Feier bietet eine willkommene Gelegenheit, entsprechend einem Wunsche des Herrn Herausgebers dieser Zeitschrift, rückschauend einen Überblick über die umfassende Tätigkeit HELLMANNs als Forscher zu geben und der bleibenden Verdienste zu gedenken, die er sich in einem ungemein arbeitsreichen Leben auf dem Gebiete der Meteorologie und der Klimatologie erworben hat.

In der Antrittsrede, die HELLMANN in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Leibniz-Tages am 4. Juli 1912 gelegentlich seines Eintritts in die Preußische Akademie der Wissenschaften hielt, stellte er, bevor er seinen Entwicklungsgang als Meteorologe schilderte, selbst fest, daß eine fachliche Ausbildung in der Meteorologie während seiner Studienzeit kaum möglich war. Wohl hatte DOVE ihn durch sein einstündiges Publikum über Meteorologie unmittelbar für diese Wissenschaft gewonnen, aber HELLMANN bezeichnet daneben HEINRICH WILD, den damaligen Leiter des Physikalischen Zentralobservatoriums von St. Petersburg als denjenigen, dessen kritischer Sinn und instrumentelles Geschick auf ihn vorbildlich wirkten, als er als Volontär unter ihm zu arbeiten Gelegenheit hatte. Die Richtung, die HELLMANN in seinen wissenschaftlichen Arbeiten beachtete, zielte nach seinen eigenen Ausführungen in der erwähnten Akademieantrittsrede darauf hinaus, die Beobachtungen exakter zu machen, neue Gesetzmäßigkeiten aus ihnen abzuleiten und historischen Gedankengängen in der Meteorologie nachzugehen.

Von den bedeutenden Leistungen HELLMANNs auf diesen Gebieten zeugt eine außerordentlich lange Reihe größerer und kleinerer Werke, Aufsätze und Mitteilungen. Leider verbietet es der zur Verfügung stehende Raum, sie alle hier anzuführen, so daß sich dieser Aufsatz darauf beschränken muß, ihren Gedankeninhalt nur anzudeuten und so lediglich in großen Zügen ein Bild des Forschers G. HELLMANN zu entwerfen, wobei auf die Anführung der wenigen hervortretenden, aber trotzdem bedeutungsvollen Ergebnisse mancher wissenschaftlichen Kleinarbeit verzichtet werden muß.

HELLMANNs Arbeit ist zu einem großen Teile mit seiner amtlichen Tätigkeit verbunden oder doch von ihr beeinflusst worden. Einige kurz orien-

tierende Daten aus ihr seien vorausgeschickt. Als 25 jähriger trat HELLMANN am 1. Oktober 1879 beim Königl. Meteorologischen Institut in Berlin ein, das damals noch eine Abteilung des Preuß. Statistischen Amtes bildete und seit dem am 4. April 1879 erfolgten Tode von H. W. DOVE unter der interimistischen Leitung von J. A. ARNDT stand. Bereits 1882 wurde HELLMANN selbst, gleichfalls interimistisch, mit der Leitung beauftragt und versah dieselbe, bis 1885 W. v. BEZOLD als Direktor des Instituts berufen wurde. 21 Jahre fruchtbarster Zusammenarbeit mit diesem folgten, in denen HELLMANN in weitgehendstem Maße mitbestimmend an dem Organisationswerk mithalf, das das Institut auch äußerlich zu einer selbständigen Stätte der Forschung ausbaute, bis er schließlich am 1. Oktober 1907 nach BEZOLDs Tode selbst den Direktorposten übernahm. Das Preußische Dienstaltersgesetz zwang HELLMANN am 1. Oktober 1922 nach Erreichen des 68. Lebensjahres sein Amt als o. Universitätsprofessor niederzulegen, und gleichzeitig trat er auch von der Leitung des Meteorologischen Instituts zurück, an dem er in 43 jähriger ununterbrochener Tätigkeit gewirkt und dessen Entwicklung er diese ganze Zeit über beeinflusst hatte.

Überblickt man die lange Reihe der HELLMANNschen Veröffentlichungen, so heben sich, entsprechend dem von ihm für seine Arbeiten angegebenen Ziele, deutlich 3 Gruppen hervor: 1. Arbeiten, die der Kritik und der Verbesserung der Beobachtungen dienen; 2. solche zur Verarbeitung von Beobachtungsmaterial und 3. die Forschungen zur Geschichte der Meteorologie. Dieses Einteilungsprinzip legen wir auch der nachfolgenden Darstellung zugrunde.

I.

Die Meteorologie wird häufig als eine „Physik der Atmosphäre“ bezeichnet, da sie bestrebt ist, die Vorgänge in der Atmosphäre auf allgemeingültige Gesetze der Physik zurückzuführen. Leider befindet sie sich, was ihre Arbeitsmethoden anbetrifft, der Physik gegenüber in einem außerordentlich schwerwiegenden Nachteil. Während der Physik in ausgedehntem Maße das Experiment mit selbstgewählten Versuchsbedingungen zur Verfügung steht, muß sich die Meteorologie der fortlaufend angestellten Beobachtungen bedienen, die die ohne unsere Beeinflussung sich abspielenden Vorgänge in der Atmosphäre überwachen sollen.

Die Größe und das Wechselvolle dieser Erscheinungen macht ein Netz von Beobachtungen notwendig, das für rein meteorologische und für klimatologische Zwecke recht dicht sein muß und, abgesehen von den besonderen Aufgaben dienenden Observatorien, im allgemeinen nur mit verhältnismäßig einfachen Instrumenten ausgerüstet werden kann. Dieser Umstand gibt den Arbeiten HELLMANN'S, die auf eine Kritik und eine Verbesserung der Beobachtungen hinzielen, eine grundlegende Bedeutung, da von der Güte und der richtigen Einschätzung der Beobachtungen selbstverständlich auch alle aus ihnen gezogenen Schlußfolgerungen abhängig sind.

HELLMANN hat sich zwar, wie später noch näher auszuführen sein wird, mit fast allen meteorologischen Elementen beschäftigt, am eingehendsten aber doch mit dem Niederschlag, mit dem er sich als Leiter der Abteilung, die die Bearbeitung der Niederschlagsbeobachtungen besorgte, auch amtlich zu befassen hatte. So ist es natürlich, daß HELLMANN sich die Verbesserung der Niederschlagsbeobachtungen besonders angelegen sein ließ.

Die geplante Einrichtung eines dichten Netzes von Regenstationen in Norddeutschland, die im Rahmen der Reorganisation des Preuß. Meteorologischen Instituts lag, ließ es wünschenswert erscheinen, zu untersuchen, ob die bisher an den deutschen Stationen gebrauchten Regenmesser verschiedener Konstruktion auch voneinander abweichende Ergebnisse lieferten und welcher Form der Vorzug zu geben sei. Als von Juni 1886 bis März 1887 auf einem frei gelegenen Grundstück zu Groß-Lichterfelde bei Berlin eine Versuchsaufstellung zur Erprobung der verschiedenen Thermometeraufstellungen unterhalten wurde, wurden auch gleichzeitig verschiedene Regenmessertypen durch vergleichende Beobachtungen geprüft. HELLMANN hat in einer kritischen Studie¹⁾ das Ergebnis dieser Vergleichsmessungen gezogen, die den Nachweis erbrachten, daß der von HELLMANN selbst konstruierte Regenmesser sehr wohl geeignet war, bei Einrichtung eines dichten Netzes von Beobachtungsstationen Verwendung zu finden, zumal er sich auch durch den billigen Herstellungspreis von den andern Messern vorteilhaft unterschied, was ihn für Massenverwendung sehr geeignet machte. Die Trennung des Messers in 2 Teile hatte sich gerade bei diesem Versuchsfelde als notwendig herausgestellt.

Schon vor Beginn dieser Untersuchungen war HELLMANN daran gegangen, gleichfalls mit Hilfe eines Versuchsfeldes, das er mit Unterstützung des Berliner Zweigvereins der Deutschen Meteorologischen Gesellschaft mit 1885 beginnend westlich von Berlin eingerichtet hatte, weiteren für die Aufstellung der Regenmesser wichtigen Fragen nachzugehen. Es sollte ermittelt werden, wie nahe Regenstationen aneinander liegen müssen, um die

¹⁾ Preuß. Met. Institut, Abhandlungen I, Nr. 3. Berlin 1890.

wahre Niederschlagsverteilung wirklich zu erfassen. Diese Frage wurde zwar nicht gelöst, dafür vermittelten die Messungen aber eine genaue Kenntnis des die Angaben außerordentlich störenden Windeinflusses oder mit anderen Worten die heute als etwas Selbstverständliches erscheinende Bedeutung der freien und geschützten Aufstellung der Regenmesser trat damals augenfällig hervor¹⁾.

Der Verbesserung und Verfeinerung diente ferner die Konstruktion von neuen Instrumenten, besonders da das damals vorhandene Instrumentarium noch recht verbesserungsfähig war. Neben der schon erwähnten Neukonstruktion des Hellmannschen Stationsregenmessers, der für das regen- und schneereichere Gebirge eine besondere, wesentlich vergrößerte Form erhielt, ließ HELLMANN nach seinen Angaben einen selbstschreibenden Regenmesser²⁾ bauen, der sich als sehr brauchbar erwies und in großer Zahl im Inland und Ausland Verbreitung gefunden hat. Schwimmer- und Abheberungsprinzip sind bei diesem Apparat zur Anwendung gebracht worden. Da dieser im allgemeinen aber nur für Niederschläge in flüssiger Form Verwendung finden kann, wurde er durch den Bau eines selbstschreibenden Schneemessers ergänzt, der unter Benutzung des Briefwagenprinzips die Veränderungen der Gewichtsmengen in geeigneter Form zur Aufzeichnung bringt³⁾.

Eine recht praktische experimentelle Neuerung ist auch die auf HELLMANN zurückzuführende Anfertigung eines leichten Reise-Heberbarometers, das in glücklicher Weise die Nachteile des viel schwereren Gefäßheberbarometers (WILD-FUESS) vermeidet⁴⁾.

Grundlegenden Wert für die richtige Einschätzung der Temperaturangaben, wie sie die verschiedenen Aufstellungsarten und Beschirmungen der Thermometer ergeben, besitzen HELLMANN'S Untersuchungen über die Aufstellung der Thermometer zur Bestimmung der Lufttemperatur, die an dem Instrumentarium des Potsdamer Observatoriums durchgeführt wurden. Bei dieser Gelegenheit sind vor allem zum ersten Male Temperaturregistrierungen im alten preußischen Thermometergehäuse mit denen in der freistehenden Thermometerhütte verglichen. Die Ergebnisse sind in 4 Mitteilungen niedergelegt worden⁵⁾.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten, die eine Kritik meteorologischer Beobachtungen ermöglichen, sind auch die sehr wichtigen Untersuchungen über die Bewegung der Luft in den untersten Schichten der Atmosphäre zu erwähnen. Ihre Ergebnisse geben neben ihrem rein meteorologischen Wert für die Dynamik der Atmosphäre eine gute

¹⁾ Berl. Zweigverein d. Dtsch. Met. Ges. 5.—9. Ver-einsjahr, 1888/92. Zusammenfassung: Met. Zeitschr. 1892, S. 173—181.

²⁾ Met. Zeitschr. 1897, S. 41—44.

³⁾ Met. Zeitschr. 1906, S. 337—339.

⁴⁾ Met. Zeitschr. 1897, S. 350—351.

⁵⁾ Berichte über die Tätigkeit des K. Preuß. Met. Instituts in den Jahren 1908—1911. Anhang.

Unterlage für die Kritik der bisherigen Anemometeraufzeichnungen, die besonders daran kranken, daß sie von der Höhe der Anemometer über dem Erdboden sehr abhängen und auch im übrigen von der Umgebung der Aufstellung stark beeinflußt werden. Als in Nauen bei Berlin im flachen Gelände die Masten der Funkenstation errichtet waren, erkannte HELLMANN sofort, welche ideale Gelegenheit sich hier bot, durch Anbringen von Registrieranemometern auf den verschieden hohen, luftigen Gittermasten die Windzunahme in den untersten Schichten zu studieren. Aus den Aufzeichnungen, die daraufhin in Nauen in Höhen von 2—258 m gewonnen und für die ganz bodennahen Schichten bis zu 2 m durch besondere Messungen eines Versuchsfeldes auf den Nuthewiesen bei Potsdam ergänzt wurden, ergab sich das Gesetz: In der Luftschicht unterhalb 2 m über dem Erdboden verhalten sich die mittleren Windgeschwindigkeiten zueinander wie die vierten Wurzeln aus den zugehörigen Höhen, für die Höhen oberhalb 16 m sind die Windgeschwindigkeiten den fünften Wurzeln aus den entsprechenden Höhen proportional. Neben dem Wert für die Wissenschaft haben sich diese Arbeiten als sehr nutzbringend für die Technik erwiesen, von der ihre Ergebnisse sehr häufig benutzt werden¹⁾.

2.

Zu dem schon erwähnten Reorganisationsplan des Meteorologischen Instituts gehörte es, Norddeutschland mit einem genügend dichten Netz von Niederschlagsstationen zu überziehen, um die Verteilung der Niederschläge studieren und besonders in Einzelfällen überwachen zu können; eine Notwendigkeit, die sich bei den verschiedensten Fragen der Wasser- und Landwirtschaft herausgestellt hatte. Die Schaffung dieses Regensstationsnetzes nahm, von HELLMANN geleitet, 1887 ihren Anfang, indem zunächst in der Provinz Schlesien ein Netz ins Leben gerufen wurde. Von Osten nach Westen fortschreitend, wurde ähnliches auch in den übrigen Provinzen geschaffen, bis mit dem Jahre 1892 der ursprüngliche Plan für alle preußischen Provinzen mit Einschluß der norddeutschen Staaten durchgeführt worden war. Das Netz umfaßte damals rund 1900 Stationen.

Nachdem 10 Jahre verflossen waren, ging HELLMANN sofort daran, das reiche Beobachtungsmaterial auszubehalten und vor allem die mittlere Verteilung des Niederschlags auf Grund eines einheitlichen, jeweils einer gleichen Periode entstammenden Materials zu studieren. So entstanden unter Benutzung auch älterer Beobachtungen die bekannten HELLMANNschen „Provinzregenkarten“, die in erster Auflage in den Jahren 1899 bis 1903 erschienen und, nachdem ein zweites Jahrzehnt verflossen war, in zweiter Auflage (1911 bis 1914) neu bearbeitet wurden²⁾. In ihr wurde neben der

Darstellung der mittleren Verteilung des Niederschlags im Jahre nun auch der Versuch gemacht, die Verteilung der Niederschläge in den einzelnen Monaten zu behandeln.

Neben der Bearbeitung der aus dem neu geschaffenen Netze stammenden Beobachtungen, erwies es sich weiter als notwendig, eine möglichst umfassende und kritische Bearbeitung alles vorhandenen Beobachtungsmaterials über die Niederschläge vorzunehmen. Aus Gründen der Wasserwirtschaft mußte man sich dabei auf die Flußgebiete beziehen und diesen entsprechend weit über das deutsche Gebiet hinausgehen. Im Jahre 1890 wurde mit besonders bewilligten Mitteln im Preussischen Meteorologischen Institut diese Bearbeitung begonnen, und nach 15 jähriger Arbeit konnte HELLMANN in einem Textband aus der wertvollen sammelnden und kritischen Arbeit seiner Mitarbeiter die Zusammenfassung der Ergebnisse bringen. Das breit angelegte Werk: „Die Niederschläge in den Norddeutschen Stromgebieten“³⁾, bietet in zwei stattlichen Tabellenbänden die monatlichen und Jahresbeobachtungen von rund 4000 Stationen in kritischer Sichtung bis 1890. Diese stellen damit ein Quellenwerk dar, das einen dauernden Wert behalten wird. Die Verarbeitung des Ganzen geschieht im Textband. Hier werden nach den verschiedensten Gesichtspunkten hin die riesigen Zahlenmassen gemeistert und in klarer, methodisch scharfer Darstellung die Gesetzmäßigkeiten im Auftreten der Niederschläge in Norddeutschland entwickelt. Wissenschaft und Praxis haben seinerzeit das Werk mit begeisterter Zustimmung aufgenommen und es unter die Standardwerke der meteorologischen Literatur eingereiht.

Das Hellmannsche „Regenwerk“, wie man das vorstehend erwähnte Werk in Fachkreisen zu nennen pflegt, war noch nicht abgeschlossen, als sich dem Meteorologischen Institut abermals wieder aus dem Zwang der Verhältnisse heraus eine neue große und wichtige Arbeit bot, deren Oberleitung, da sie in sein engeres Arbeitsgebiet der Niederschläge schlug, wiederum HELLMANN übertragen wurde. Als im Juni 1903 ein ungewöhnlich starkes Hochwasser der Oder und ihrer linken Nebenflüsse großen Schaden anrichtete, wurde auch das Meteorologische Institut von der Staatsregierung aufgefordert, sich darüber zu äußern, ob nicht durch eine rechtzeitige Vorhersage der Erscheinung ihr

(Berlin) erschienen und umfassen folgende Gebietsteile (in Klammern das Erscheinungsjahr der 2. Auflage): Ostpreußen (1911); Schlesien; Westpreußen und Posen (1912); Brandenburg und Pommern, Großherzogtümer Mecklenburg-Schwerin und Mecklenburg-Strelitz; Sachsen und Thüringische Staaten; Schleswig-Holstein, Hannover, Oldenburg, Braunschweig, Hamburg, Bremen, Lübeck, Harz (1913); Westfalen, Waldeck, Schaumburg-Lippe, Lippe und Grafschaft Schaumburg; Hessen-Nassau, Rheinland, Hohenzollern und Oberhessen (1914).

¹⁾ Berlin: Dietrich Reimer 1906, 8°. I. Bd., Text: V, 386 + 189 S. 3 Taf. 1 Karte. II. Bd., Tabellen: VII + 722 S. III. Bd., Tabellen: VII + 872 S.

¹⁾ Sitzungsber. d. K. Preuß. Akad. d. Wiss. 1914, S. 415—487; 1917, S. 174—197; 1919, S. 404—416,
²⁾ Die Karten sind im Verlag Dietrich Reimer

wirksam begegnet werden könne. HELLMANN empfahl damals u. a. auch eine umfassende und kritische Aufarbeitung des über die früheren Sommerhochwasser vorliegenden meteorologischen Beobachtungsmaterials. In seiner Untersuchung des Wolkenbruches vom 2. bis 3. August 1888 im Gebiet der oberen Queiß und Bober hatte zwar HELLMANN schon auf die dabei in Betracht kommenden Depressionen der Zugstraße Vb hingewiesen, doch mußte eine eingehendere, systematische Untersuchung aller Fälle weitere Klärung der Hochwasserbedingungen erwarten lassen. Auch in diesem Falle bewilligte das vorgesetzte Ministerium besondere Mittel. Sie gestatteten es, im Jahre 1904 eine kleine Abteilung zusammenzustellen, die sich zunächst mit der genauen Darstellung aller seit dem Jahre 1888 aufgetretenen Oderhochwasser beschäftigte. Die dann aus dem kartographischen Materiale gezogenen Ergebnisse sind in dem Werke: HELLMANN-V. ELSNER, Meteorologische Untersuchungen über die Sommerhochwasser der Oder¹⁾ niedergelegt, das nach einem Textband vor allem einen Atlas von 55 Foliotafeln bringt. In diesem Atlas sind alle bei den Hochwassern aufgetretenen Wetterlagen und die Niederschlagsverteilungen auf Grund eines so reichhaltigen Beobachtungsmaterials dargestellt, wie es vorher noch nie geschehen war und in dieser Ausführlichkeit auch noch nicht wieder versucht wurde. Es gelang festzustellen, in welchem Umfange neben den Depressionen der Zugstraße Vb auch noch andere Momente an der Herausbildung der katastrophalen Wetterlage mitwirken. Die Beziehungen zwischen Luftdruck und Temperaturverteilung, die hier im Gegensatz zu den von Westen her anziehenden Depressionen die hohe Temperatur im Osten, die niedrige im Westen (was sich leicht aus der Richtung der Luftzufuhr erklärt) zeigt, wurden eingehend erörtert. Als wesentliche Punkte für die Entstehung starker Niederschläge wurden nach dem Luftdruckbild erkannt: Winde aus nördlicher Richtung auf das Gebirge zuwehend, eine wesentliche Verzögerung des Minimums über Schlesien, Verstärkung des Gradienten auf der Westseite des Minimums und Hinaufreichen der nord-südlichen Richtung der Isobaren bis an die Ostsee. Daß man daneben nicht die Vorhersage der zu dem Hochwasser führenden Wetterlage ergründete, kann nicht überraschen, wenn man den Stand der allgemeinen Wettervorhersage berücksichtigt und dabei bedenkt, daß die Hochwasserwetterlagen sicherlich ganz besonderer Natur sind. Die genaue Analyse der Witterungserscheinungen rechtfertigte aber allein die aufgewandte Mühe und Arbeit.

Entstammten die beiden eben besprochenen Werke der amtlichen Tätigkeit HELLMANNs als Leiter der Niederschlagsabteilung des Meteorologischen Instituts, so war es natürlich, daß er nach seiner Ernennung zum Direktor des Instituts

¹⁾ Berlin 1911. gr 8°, XI, 235 S. Mit einem Atlas. Veröffentl. d. K. Preuß. Met. Instituts, Nr. 230.

den weitgehenden Plan faßte, eine Klimatologie von Norddeutschland bearbeiten zu lassen; einen Plan, der später dann zu einer Klimatologie von ganz Deutschland ausgedehnt wurde. Die Bearbeitung konnte 1913 nach erfolgter Bewilligung der notwendigen Mittel begonnen werden. Leider waren Krieg und Geldentwertung schuld daran, daß die Arbeit sich stark verzögerte und der ursprüngliche Plan immer mehr eingeschränkt werden mußte. So kam es, daß man sich 1918 schließlich angesichts der sehr zusammengeschmolzenen Mittel mit der Herstellung eines Atlas begnügen mußte, dem die Kartenunterlagen in Form von Tabellen und Erläuterungen beigegeben wurden. HELLMANN und seine Mitarbeiter G. v. ELSNER, H. HENZE und K. KNOCH haben es selbst immer bedauert, daß im „Klima-Atlas von Deutschland“¹⁾ nicht noch weitere, wichtige Ergebnisse aus dem reichhaltigen Beobachtungsmaterial der deutschen Netze gebracht werden konnten, aber die schon erwähnten Gründe zwangen gebieterisch zur Einschränkung. Der Klima-Atlas ist aber auch in seiner jetzigen Form ein Werk, wie es ähnlich nur in wenigen Staaten besteht, und das selbst Staaten mit älteren Beobachtungsnetzen noch nicht besitzen. Im Verein mit den beiden anderen Werken, dem „Regenwerk“ und dem „Oderwerk“ legt er Zeugnis davon ab, wie HELLMANN es verstanden hat, die Kräfte des ihm anvertrauten Instituts zu großen Arbeiten zusammenzufassen; zu Arbeiten, die in dieser Gründlichkeit und unter Zurückgehen auf die Quellen nur von staatlichen Instituten ausgeführt werden können.

Als eine kleinere, aber auch notwendige wichtige Untersuchung sei in dieser Beziehung noch die Bearbeitung der Berliner Beobachtungsreihe, was Niederschlag, Gewitter und Temperatur angeht, zusammen mit G. SCHWALBE und G. v. ELSNER erwähnt²⁾.

Neben diesen großen Werken, die der amtlichen Tätigkeit HELLMANNs entstammen und die beweisen, wie eng die Geschichte des Meteorologischen Instituts als einer Forschungsanstalt mit HELLMANNs Namen verknüpft ist, verdanken wir ihm eine weitere große Zahl von Untersuchungen, in denen meteorologisches Beobachtungsmaterial verarbeitet wird. Es kann nur auf einige hingewiesen werden.

In der Arbeit: „Untersuchungen über die Schwankung der Niederschläge“³⁾ ging HELLMANN über Deutschland hinaus und betrachtete die Niederschlagsschwankungen an 42 über ganz Europa verteilten Stationen. Dieses kritisch gesichtete, ziemlich homogene Beobachtungsmaterial wertvoller langer Reihen für ein größeres

¹⁾ Berlin 1921. Verlag Dietrich Reimer. Quer 2°, 87 Karten, 40 S. Erläuterungen und Tabellen.

²⁾ Abhandl. d. Preuß. Met. Instituts I, Nr. 4; III, Nr. 6.

³⁾ Berlin 1909. 4°, 81 + 28 S. Abhandl. d. Preuß. Met. Instituts III, Nr. 1.

Gebiet in übersichtlicher Form zur Veröffentlichung gebracht zu haben, ist an und für sich eine verdienstvolle Arbeit, die vielen anderen Forschern die Weiterarbeit wesentlich erleichtert. Das von HELLMANN als „Schwankungskoeffizient“ bezeichnete Verhältnis der größten zu der kleinsten Jahressumme erwies sich nach diesen Untersuchungen als sehr geeignet, die Homogenität einer längeren Beobachtungsreihe leicht zu überprüfen, da dieses Verhältnis über ziemlich weite Strecken konstant bleibt.

Allgemein angenommen ist HELLMANN'S „System der Hydrometeore“¹⁾, in dem versucht wird, alle Niederschlagsformen möglichst zu einem einheitlichen System zusammenzufassen und zu begründen. In ihm werden 3 Hauptgruppen unterschieden: die unmittelbare Kondensation des Wasserdampfes an oder nahe der Erdoberfläche, die unmittelbare Kondensation des Wasserdampfes in der freien Atmosphäre und die mittelbare Kondensation des Wasserdampfes in der freien Atmosphäre, jeweils getrennt nach flüssiger und fester Erscheinungsform.

Andere Arbeiten HELLMANN'S beschäftigen sich mit der täglichen und jährlichen Periode der Niederschläge, mit ihrer Häufigkeit und Dauer, mit Sonderheiten ihrer Verteilung, mit regenarmen und regenreichen Gebieten. Zwei neuere Arbeiten: „Physiognomie des Regens in der gemäßigten und in der Tropenzone“²⁾ und die erst in diesem Jahre erschienene Untersuchung über die jährliche Periode der Niederschläge in Europa³⁾ bringen den Beweis von der noch ungeminderten Schaffenskraft HELLMANN'S, die es ihm ermöglicht, aus einem großen, nicht leicht zu überschauenden Material die Gesetzmäßigkeiten herauszufinden.

Auch die anderen Elemente, wie Temperatur, Gewitter, Hagel, Wind, Sonnenschein, Nebel, Halophänomene gaben HELLMANN reichlich Stoff zu Einzeluntersuchungen. Seine Dissertation beschäftigte sich mit der täglichen Veränderung der Temperatur in Norddeutschland. Später folgten Untersuchungen über die Veränderlichkeit und den jährlichen Gang der Temperatur in Norddeutschland. Die Anomalien der Witterung bestimmter Zeiträume finden sich mehrfach behandelt. Hervorzuheben sind ferner die Untersuchungen über die Störungen im jährlichen Gang der Temperatur, in denen HELLMANN meist auf Grund der fünfjährigen Temperaturmittel, aber auch unter Heranziehung der langjährigen Tagesmittel der Berliner Reihe, den auffallenden Wärme- und Kälterückfällen im Jahresverlaufe nachspürte.

Von Gesamtklimadarstellungen, die das Zusammenwirken mehrerer Elemente behandeln, erwähne ich nur solche für Schlesien, den Brocken, die Nord- und Ostseeküste, sowie für die Iberische Halbinsel. Für letztere gab HELLMANN als erster

größere Monographien der Verteilung von Feuchtigkeit, Bewölkung und Niederschlag.

Die Aufdeckung der Gesetzmäßigkeiten in dem Wechsel und der Aufeinanderfolge bestimmter jahreszeitlicher Witterungstypen hat HELLMANN immer wieder angezogen. Bereits 1885 finden wir eine in dieses Gebiet einschlagende Arbeit in den Sitzungsberichten der Akademie, und auch später bot ihm die lange Berliner Beobachtungsreihe eine gute Unterlage, die wärmsten und kältesten Tage seit 1766, das Auftreten der strengen und milden Winter, der warmen und kühlen Sommer zu verfolgen.

In einer anderen Gruppe von Arbeiten beschäftigt sich HELLMANN mit den Beimengungen der Atmosphäre, besonders mit deren Verfrachtung. Gegen die EHRENBURG'SCHE Annahme von der Herkunft der zwischen den Kanarischen und Kapverdischen Inseln, dem sog. „Dunkelmeer“ beobachteten Staubfälle aus Südamerika, wandte er sich 1878 auf Grund einer systematischen Darstellung des zeitlichen und räumlichen Auftretens der Erscheinung, mit dem Ergebnis, daß diese Staubfälle aus Afrika stammen. HELLMANN'S Theorie ist inzwischen in die Literatur übergegangen. Er konnte sie 1913 noch weiter stützen, durch den Nachweis, daß auch die Beschaffenheit des Staubes und auch die Richtung der Luftströmung für die Richtigkeit der von ihm vertretenen Ansicht sprechen¹⁾. Auch sonst hat HELLMANN den Staubfällen seine Aufmerksamkeit gewidmet. Genaue untersuchte er den Staubfall vom 25./26. Feb. 1896, den Staubfall vom 21. bis 23. Februar 1903 und gemeinsam mit MEINARDUS den großen Staubfall vom 9. bis 12. März 1901²⁾, der sich in gewaltiger Ausdehnung über Nordafrika, Süd- und Mitteleuropa erstreckte. Die damals auf europäischen Boden gefallenen Staubmengen schätzte man auf 1 800 000 t. Der dabei ausgesprochene Nachweis einer geradlinigen Luftbewegung von Nordafrika bis nach Norddeutschland war früher in dieser Exaktheit noch nicht erbracht worden. Ein Beispiel einer Störung des optischen Verhaltens der Atmosphäre durch den von Vulkanausbrüchen herrührenden Staub gab HELLMANN in der Bearbeitung der ungewöhnlichen Trübung der Atmosphäre im Sommer 1912, für die er die durch den Katmai-Ausbruch herausgeschleuderten Staubmassen verantwortlich machen konnte.

Daß HELLMANN schließlich zu einigen Arbeiten durch unmittelbare Naturbeobachtung angeregt wurde, ist bei einem Meteorologen selbstverständlich. Neben kleineren Mitteilungen nenne ich hier sein Werk: „Schneekristalle, Beobachtungen und Studien“³⁾, das in den von R. NEUHAUSS besorgten mikrophotographischen Aufnahmen zum ersten Male in einwandfreier Form die ganze Schönheit der Schneekristalle vor Augen führte.

¹⁾ Abhandl. d. Preuß. Met. Instituts V, Nr. 2.

²⁾ Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1923, S. 299—316.

³⁾ Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1924, S. 122—152.

¹⁾ Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1913, S. 272—282.

²⁾ Abhandl. d. Preuß. Met. Instituts II, Nr. 1. Berlin 1901.

³⁾ Berlin: R. Mückenberger 1893. Gr. 8°, 62 S. 8 Taf.

HELLMANN schickte der Reproduktion der Aufnahmen eine umfassende Studie über die Entwicklung unserer Kenntnis der Schneekristalle von ALBERTUS MAGNUS bis JAMES GLAISHER voraus und gab außerdem eine Morphologie und eine Klassifikation der Schneekristalle.

Abweichend von den beiden bekannten Formen von Eisregen, der als Eiskörnerregen oder auch als Glatteis auftreten kann, beschrieb HELLMANN nach einer Beobachtung vom 8. November 1912 eine dritte, von ihm als Eissplitterregen bezeichnete Form. An aerologischen Aufzeichnungen machte er es wahrscheinlich, daß damals die in einer höheren Schicht gebildeten Schneeflocken beim Herabfallen in eine warme Schicht gerieten, dabei schmolzen und später in einer kälteren Bodenschicht wieder in Eis verwandelt wurden¹⁾.

3.

Das Bild, das in den vorhergehenden Ausführungen von HELLMANN'S Schaffen gegeben wurde, würde allein schon genügen, ihm eine wichtige Stelle in der Entwicklung der Meteorologie und Klimatologie einzuräumen. Erschöpft ist seine Tätigkeit damit aber bei weitem noch nicht. Hinzu tritt noch eine intensive Forschungsarbeit auf dem Gebiete der Geschichte der Meteorologie.

Im Jahre 1922 sagte HELLMANN, in einem kurzen Vorwort, das er dem damals gegebenen Verzeichnis seiner 1883—1922 veröffentlichten Schriften zur Geschichte der Meteorologie²⁾ vorausschickte, er habe sich zu Beginn seine geschichtlichen Studien mit dem Gedanken getragen, eine Geschichte der Meteorologie zu schreiben. Diese Absicht gab er aber auf und entschloß sich zur Einzelforschung, als er sah, daß nur unzulängliche Vorarbeiten bestanden, und viele Entwicklungsphasen noch ganz unbearbeitet waren. Durch Zurückgehen auf die Quellen ist dabei eine derartige Fülle von neuen Tatsachen und Zusammenhängen aufgedeckt worden, daß HELLMANN mit dieser Art Forschung unter seinen Fachgenossen überhaupt allein dasteht. Wir müssen es daher sehr bedauern, daß er seinen Plan, eine Geschichte der Meteorologie zu schreiben, aufgegeben hat, da kein anderer dazu so berufen ist, wie HELLMANN.

Gleich das erste größere Werk, mit dem er sich als Geschichtsforscher einführte, war sozusagen ein Volltreffer. Um dem sehr fühlbaren Mangel einer meteorologischen Bibliographie abzuhelpfen, hatte HELLMANN auf dem 2. Internationalen Meteorologen-Kongreß in Rom im Jahre 1879 den Vorschlag gemacht, eine allgemeine meteorologische Bibliographie gemeinschaftlich durch die verschiedenen Nationen herauszugeben. Der Plan wurde aufgegriffen und sollte von dem sog. Internationalen Meteorologischen Komitee in die Tat umgesetzt werden, zerschlug sich dann aber später.

¹⁾ Sitzungsber. d. K. Preuß. Akad. d. Wiss. 1912, S. 1048—1050.

²⁾ Beiträge zur Geschichte der Meteorologie 3, S. 99 bis 102.

Inzwischen hatte HELLMANN für Deutschland mit den Vorarbeiten begonnen und brach sie glücklicherweise auch nicht ab, als er die Kunde von dem Scheitern des ganzen Planes erhielt. Auf diese Weise ist Deutschland in den Besitz des „Repertoriums der Deutschen Meteorologie“¹⁾ gekommen, eines in der meteorologischen Fachliteratur einzig dastehenden Nachschlagewerkes, das die „Leistungen der Deutschen in Schriften, Erfindungen und Beobachtungen auf dem Gebiete der Meteorologie und des Erdmagnetismus von den ältesten Zeiten bis zum Schlusse des Jahres 1881“ zunächst quellenmäßig, dann aber auch zusammenfassend gibt.

Die Titel der sich anschließenden vielen Mitteilungen und Aufsätze sind in dem schon erwähnten Verzeichnis (bis 1922) von HELLMANN selbst zusammengestellt. Seine Forschungen beschäftigen sich hauptsächlich mit der Aufhellung der allerältesten und der mittelalterlichen Meteorologie, mit der Entwicklung der meteorologischen und der erdmagnetischen Kartographie, mit der Entwicklungsgeschichte meteorologischer und magnetischer Instrumente, schließlich mit der Volksmeteorologie, wie sie sich in den sog. Bauernregeln äußert. Von den größeren, mehr zusammenfassenden Abhandlungen führe ich an: Die Anfänge der Meteorologie²⁾; Magnetische Kartographie in historisch-kritischer Darstellung³⁾; Beiträge zur Entwicklungsgeschichte meteorologischer Instrumente⁴⁾; die Meteorologie in den deutschen Flugschriften und Flugblättern des XVI. Jahrhunderts⁵⁾.

Fünfzehn Einzeluntersuchungen sind in den 3 Bänden der „Beiträge zur Geschichte der Meteorologie“⁶⁾ zusammengefaßt worden. Unter ihnen finden wir an erster Stelle unter dem Titel: „Aus der Blütezeit der Astrometeorologie“ die Druckschriften behandelt, die um J. STÖFFLERS „Sintflut“-Prognose für das Jahr 1524 entstanden sind; andere Aufsätze bringen: Beiträge zur Geschichte der Instrumente, die theologisch-meteorologische Literatur, die Vorläufer der Societas Meteorologica Palatina, eine Entwicklungsgeschichte des meteorologischen und klimatologischen Lehrbuches, die Witterungsangaben in den griechischen und lateinischen Kalendern, die Wettervorhersage im ausgehenden Mittelalter, eine Geschichte des Hundertjährigen Kalenders, die Meteorologie in außerdeutschen Flugschriften und Flugblättern, Beiträge zur Entwicklung unserer Kenntnisse vom Nordlicht.

Und endlich stelle ich an den Schluß meiner Betrachtung eine Publikationsreihe, die meines Wissens bisher in einem anderen Wissenschaftszweig noch kein Gegenstück gefunden hat. Es sind die „Neudrucke von Schriften und Karten

¹⁾ Leipzig: W. Engelmann 1883. 8°, XXII, 995 Spalten, 1 Taf., 1 Karte.

²⁾ Met. Zeitschr. 1908, S. 481—491.

³⁾ Abhdl. d. Preuß. Met. Instituts III, Nr. 3.

⁴⁾ Abhdl. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1920. Phys.-math. Kl. Nr. 1.

⁵⁾ Abhdl. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1921, Nr. 1.

⁶⁾ Berlin: Behrend & Co. 1914—1922.

über Meteorologie und Erdmagnetismus“¹⁾. In ihnen werden eine Reihe alter und neuer, sehr selten gewordener Schriften und Karten unter Anwendung von Faksimiledruck in glänzender Ausstattung von Druck und Papier einem großen Kreise wieder zugänglich gemacht. Der Inhalt der 15 Bände ist aber nicht mit der Bezeichnung „Neudruck“ erschöpft, sondern das wissenschaftlich Wertvolle sind die Einleitungen, die HELLMANN jedem Band vorausgeschickt hat. Hier gibt er bibliographische, biographische und sonstige geschichtliche Tatsachen, die in den meisten Fällen das Ergebnis schwieriger und mit sehr großer Beharrlichkeit durchgeführter Quellenstudien sind. Ein ungefähres Bild des reichhaltigen Inhalts sollen die folgenden stichwortartigen Angaben vermitteln, die sich auf die einzelnen Bände beziehen.

Nr. 1. LEONHARD REYNMANN'S, *Wetterbüchlein* aus dem Jahre 1510; das älteste meteorologische Werk, das in deutscher Sprache gedruckt ist, seinerzeit ein echtes Volksbuch, das 17 Auflagen erfuhr.

Nr. 2. PASCAL, *Récit de la grande expérience de l'Équilibre des liqueurs* aus dem Jahre 1648.

Nr. 3. LUKE HOWARDS grundlegende Arbeit: *On the modifications of clouds*, London 1803, in der HOWARD seine bekannte Klassifikation entwickelt. Besonders wertvoll sind die 3 Wolkentafeln.

Nr. 4. Die älteste Isogonenkarte von HALLEY (1701), die ersten Isoklinenkarten von WHISTON (1721), die Isoklinenkarte von J. C. WILCKE für die ganze Erde (1768), die Humboldtsche Isodynamenkarte (1804) und die Horizontal-Isodynamen von HANSTEEN (1825 und 1826).

Nr. 5. Die „*Bauern-Praktik*“ aus dem Jahre 1508, das verbreitetste der meteorologischen Bücher, von dem wir 60 Auflagen kennen und das ins Französische, Englische, Tschechische, Dänische, Schwedische übersetzt wurde. Das Büchlein bringt in der Hauptsache eine Vorhersage der Witterung des ganzen Jahres, abgeleitet aus dem Verhalten des Christtages und der 12 Tage von Weihnachten bis Epiphania.

Nr. 6. GEORGE HADLEYS Abhandlung: *Concerning the cause of the general trade-winds*, London 1735, die zunächst gänzlich verkannt, neuerdings aber in ihrer Bedeutung für die allgemeine Luftzirkulation nach Gebühr gewürdigt worden ist.

Nr. 7. TORRICELLI'S Briefwechsel mit RICCI über die Messung des Luftdrucks und die Beschreibung des Thermometers und Hygrometers, die zuerst zu fortlaufenden meteorologischen Beobachtungen benutzt worden sind, durch die *Accademia del Cimento*.

Nr. 8. Die erste Windkarte von E. HALLEY (1686), die erste Isothermenkarte von A. VON HUMBOLDT (1817), eine der 13 synoptischen Karten aus dem Jahre 1846 von E. LOOMIS, die ersten Wetterkarten auf Grund telegraphischer Wetterberichte (September 1863), die erste Karte der mittleren Isobaren von E. RENOÜ (1864).

Nr. 9. HENRY GELLIBRANDS Schrift: *A discourse mathematical on the variation of the magnetical needle*. Sie enthält den ersten Nachweis von der Säkularvariation der magnetischen Deklination.

Nr. 10. Eine Sammlung der seltensten und wichtigsten Schriften aus der ersten Zeit (1269—1599) der Erforschung des Erdmagnetismus vor W. GILBERTS Werk: „*De Magnete*“.

Nr. 11. Die ersten Arbeiten über Lufterlektrizität von J. H. WINKLER, B. FRANKLIN, T. F. DALIBARD, L. G. LE MONNIER (1746—1753).

Nr. 12. Einige charakteristische Beispiele der Wetterprognosen und Wetterberichte des 15. und 16. Jahrhunderts, wie sie sich in Praktiken und Kalendern, in Flugschriften und Flugblättern vorfinden.

Nr. 13. Die ältesten meteorologischen Beobachtungsreihen aus dem 14. bis 17. Jahrhundert, darunter bereits verabredet gleichzeitige und korrespondierende.

Nr. 14. Eine Reihe wichtiger und seltener Arbeiten aus dem Gebiete der meteorologischen Optik: Arbeiten über den Regenbogen von THEODORICUS TEUTONICUS (1311), R. DESCARTES (1637), I. NEWTON (1704), G. B. AIRY (1836); über das Brockengespenst und den weißen Nebelbogen von A. DE ULLOA und P. BONGUER (1744—48); über Halophänomene von JOH. HEVEL (1662), J. T. LOWITZ (1794), J. FRAUNHOFER (1825); über die Luftspiegelung von G. MONGE (1797) und von W. SCORESBY (1821); schließlich über die Dämmerung von ALHAZEN (um 1000) und von MAIRAN (1753).

Nr. 15. „*Denkmäler mittelalterlicher Meteorologie*“, die für das 7. bis 15. Jahrhundert den Nachweis erbringen, daß auch während des ganzen Mittelalters die Beschäftigung mit meteorologischen Fragen kaum eine Unterbrechung erfahren hat.

Der Nachweis von dem hohen Alter der Meteorologie als Wissenszweig, der sich als Volkswetterweisheit bis in die indogermanische Urheimat zurück verfolgen läßt, das frühe Einsetzen von Beobachtungen mit eigens hierfür gebauten Instrumenten und eine gewisse Ehrenrettung des Mittelalters, das in Fragen der Meteorologie durchaus nicht als „finster“ zu bezeichnen ist, sind allgemeine wichtige Ergebnisse HELLMANN'Scher Forschung.

Der Verfasser dieser Zeilen muß um gütige Nachsicht bei der Beurteilung des Versuches bitten, ein so mannigfaltiges und reiches Schaffen zu schildern, wie es HELLMANN'S Werk darstellt. Ein Werk, das übrigens nicht nur neben den mit der amtlichen Tätigkeit verbundenen Verwaltungsgeschäften zustande gekommen ist, sondern dann erst voll gewürdigt wird, wenn man berücksichtigt, daß die Pflichten als Vorsitzender der Deutschen Meteorologischen Gesellschaft und der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin, als Mitherausgeber der Meteorologischen Zeitschrift, als Schriftführer des Internationalen Meteorologischen Komitees HELLMANN'S Arbeitskraft außerdem in großem Maße in Anspruch nahmen. Um so größer muß die achtungsvolle Bewunderung sein für das, was der Forscher HELLMANN der Wissenschaft bis jetzt gegeben hat.

Die Glückwünsche, die heute die Fachgenossen Herrn HELLMANN zu seinem siebenzigsten Geburtstag darbringen, gipfeln in dem Wunsche, daß ihm das Schicksal noch viele Jahre vergönnen möge: Jahre mit ungeschwächter Schaffenskraft, in denen er mit seinem für Gesetzmäßigkeiten geschulten Blick noch weiter mithelfen möge, dem so ungeheuren Beobachtungsstoff der beobachtenden Meteorologie wichtige Geheimnisse zu entlocken, zur Ehre der deutschen Wissenschaft.

¹⁾ Berlin: A. ASHER 1893—1904 (teilweise vergriffen).

Die zoologische Station zu Neapel.

Von H. BRAUS, Würzburg.

Am 26. April ist nun wirklich Professor REINHARD DOHRN als Direktor in die zoologische Station zu Neapel eingezogen, nachdem dieses Ereignis schon seit langem bevorzustehen schien und ausländische Zeitschriften (z. B. „Science“ am 22. II. 1924 und „Nature“ am 29. III. 1924) verfrühte Glückwunschartikel dazu gebracht hatten. Am 15. Juni hat DOHRN auch endgültig die kleine Station in Ischia (Castell San Pietro bei Porto d'Ischia) übernommen, um sofort die gerade dort sehr nötigen Instandsetzungen vornehmen zu lassen. Damit ist sowohl das Hauptgebäude in Neapel wie die wichtige Hilfsstation wieder in den Händen ihres ehemaligen Besitzers. Die anatomische Gesellschaft, welche in jenen Apriltagen in Halle tagte, begrüßte ihn beim ersten Betreten des Gebäudes, aus dem er mit Beginn des Krieges hatte scheiden müssen, durch ein Telegramm aus der deutschen Heimat, welches der Vorsitzende, Professor HOCHSTETTER aus Wien, auf einstimmigen Beschluß der Gesellschaft an Professor DOHRN gerichtet hatte. Viele andere Glückwünsche aus den verschiedensten Ländern folgten, sobald das Faktum bekannt wurde, daß die Leitung der Station wieder in DOHRNs Händen sei.

REINHARD DOHRN hatte das Werk seines Vaters ANTON DOHRN als dessen Erbe ganz in alter Tradition erhalten und emporgeführt. Während des Krieges mußte er Italien verlassen, ungewiß was aus der Station und seinem übrigen Besitz werden würde. Nach den Verträgen sollte die Stadt Neapel, welche seinerzeit den Boden für das Gebäude und seine erheblichen Erweiterungen hergegeben hatte, im Jahre 1965 Besitzerin von Haus und Inhalt werden. Wer hätte beim Jubiläum der Station, als ANTON DOHRN die Sympathien der ganzen Welt, insbesondere auch der Stadt, in der er wirkte, in ganz ungewöhnlichen Ehrungen zum Ausdruck gebracht wurden, ahnen können, daß dieses „Unternehmen eines Deutschen auf italienischem Boden“ vor der vertraglich vereinbarten Zeit seinem gesetzlichen Besitzer entrissen werden, und daß es langer, wechselvoller Kämpfe nach Beendigung des Krieges bedürfen würde, bis REINHARD DOHRN als Direktor wieder in die Station einziehen könnte. Bereits bei der Begründung der Station hatte der Krieg 1870/71 eine Verzögerung herbeigeführt; die Schwierigkeiten, welche ANTON DOHRN zu überwinden hatte, bis die Station im Jahre 1874 eröffnet wurde, seine Mühen und Erlebnisse, welche die Fundierung und Erweiterungen des Geschaffenen erforderten, bis das von allen Sachkennern anfänglich für unmöglich gehaltene Werk wirtschaftlich gesichert war und für alle Zukunft auf fester Basis zu stehen schien, hat sein Schöpfer in einem hinterlassenen Manuskript über die Gründungsjahre mit der ihm eigenen lebendigen Anschaulichkeit geschildert; charakteristische Abschnitte daraus

hat THEODOR BOVERI in seiner Gedächtnisrede auf ANTON DOHRN veröffentlicht und im übrigen viele Details daraus benutzt (Leipzig bei Hirzel 1910). Der Sohn des Begründers hat sich der Initiative und Kunst des Vaters, Situationen zu erfassen und Menschen zu behandeln, ebenbürtig gezeigt. Der Samen, welchen ANTON DOHRN in so vielen Menschenherzen in aller Welt gesät hat, ist in dem Gestrüpp der vergangenen Zeit an vielen Orten leben geblieben, und die Frucht ist dem Sohn jetzt entgegengereift. So ist es gelungen, daß die Station in die Hand von REINHARD DOHRN zurückgegeben ist. Wir beglückwünschen ihn zu diesem Erfolg! Es wird uns seinetwegen schwer, zu vergessen, wie es ohne den Krieg gewesen wäre, zu vergessen, wieviel er verloren hat. Aber er selbst als Hüter des väterlichen Erbes, als bester Kenner der Verhältnisse und des Landes, sieht in der jetzigen Ordnung eine Lösung des Knotens, welche der Sache und seiner deutschen Heimat nützen wird; er betrachtet sie voll Mut und Zuversicht als ein Pfand für die Zukunft. So wollen wir uns ohne Zögern hinter ihn stellen, damit er diese Zukunft auch verwirklichen kann. Schwierigkeiten wird es noch genug zu überwinden geben, bis alles wieder im Geleise ist. THEODOR BOVERI hat sich einst zum Dolmetsch der Gefühle aller Biologen gemacht, als er vor dem Zoologenkongreß in Graz am 18. August 1910 die Worte sprach: „Lassen Sie uns dieses Institut als ein Vermächtnis DOHRNs betrachten, das er der Obhut von uns allen anvertraut hat“. Danach heißt es jetzt zu handeln.

Während nach den ursprünglichen Abmachungen die Station einst an die Stadt Neapel fallen sollte, ist nach den jetzigen Verträgen der Besitz auf eine autonome Korporation („Ente morale“) übergegangen; die Kontrolle derselben ist einem Verwaltungsrat anvertraut, dessen ständigen Vorsitz das Stadtoberhaupt von Neapel inne hat und zu welchem REINHARD DOHRN gehört. Die übrigen 5 Mitglieder sind Italiener. Alle müssen vom Unterrichtsministerium jedes 5. Jahr neu ernannt werden. Außerdem ist DOHRN Direktor der Station und als solcher zur Auswahl und Anstellung seiner Mitarbeiter und Gehilfen, deren es vor dem Krieg einen Stab von mehr als einem halben Hundert gab, als verantwortlicher Leiter berufen. Allerdings ist er dadurch beschränkt, daß die beiden Vorstände der Abteilungen (der zoologischen und physiologischen) Italiener sein müssen; alle übrigen Angestellten können beliebiger Nationalität sein. Sämtliche Einzelheiten der Direktion und Verwaltung sind DOHRN anvertraut, der allerdings nicht mehr frei wie als Eigentümer waltet, sondern wie ein Institutsdirektor bei uns dem Staate, so einem vom Staat und der Stadt bestimmten Kuratorium, jedenfalls nicht der Stadt allein verantwortlich ist. Der gute Wille, DOHRN seine nicht leichte Stellung zu er-

leichtern, besteht bei den maßgebenden Stellen durchaus, hat doch die italienische Regierung gegenüber anders gerichteten Tendenzen und Richtungen diese Lösung durchgesetzt. Wie sehr man bemüht ist, dem Deutschen entgegenzukommen und solchen entgegenzutreten, welche die Feindschaft aus dem Kriege zu verewigen versuchen, hat nach dem Urteil der deutschen Teilnehmer der Verlauf der 700jährigen Feier der Gründung der Neapler Universität kürzlich beleuchtet.

Was war Neapel für den Biologen und was kann es wieder für ihn werden? Wir können in Deutschland eine weitverbreitete Kenntnis der ‚Stazione zoologica‘ von vor dem Kriege her voraussetzen. Da sie im Baedeker durch 3 Sternchen als erste Sehenswürdigkeit bezeichnet ist, lockt sie alle Besucher Neapels an, weit über die Kreise der Biologen von Fach oder aus Liebhaberei hinaus. Das herrliche Schauaquarium, welches A. DOHRN seiner Gründung von Anfang an eingefügt hatte, um aus dem Besuch einen großen Teil der Mittel zum wissenschaftlichen Betrieb der Arbeitsräume zu gewinnen, hatte sich ganz so entwickelt, wie der Begründer es sich gedacht hatte und verbreitete durch die vielen Besucher noch dazu den Ruhm seiner Schöpfung. So war die große Stadt am Meere — entgegen dem Rat bedeutender Zoologen und Meereskenner in den 70er Jahren — mit Recht von DOHRN als Sitz der Station gewählt worden, weil nur hier ein so großer Zudrang zahlender Besucher zum Schauaquarium erwartet werden konnte. Mancher von ihnen wird sich erinnern, daß man aus einer schmalen Tür an der dem Eintritt gegenüberliegenden Wand Besucher eintreten sah, welche aus dem Inneren des Gebäudes kamen: das waren die Gelehrten aus den Arbeitsräumen, welche sich die Art der Beobachtung lebender Seetiere hinter den großen Glasscheiben der Aquarien zunutze machten. Sieht man nämlich von oben in die freie Oberfläche der Aquarien in der Richtung des einfallenden Lichtstrahles hinein, so sehen viele Tiere ganz anders aus als von dem Dunkel des allgemein zugänglichen Raumes aus, durch die Glasscheiben hindurch. Denn viele tragen Schutzfarben gegen den Lichteinfall, die sie schwer unterscheidbar gegen die Umgebung machen. So sind sie auch vom Boote aus im freien Meer viel unscheinbarer als in der Blickrichtung, welche wir im Schauaquarium gewinnen. Diese Möglichkeit die jedem Forscher unbegrenzt und kostenlos zur Verfügung stand, war von A. DOHRN beabsichtigt und wird wohl erst in Zukunft voll ausgenutzt werden, je mehr die Lebensweise der Seetiere und speziell ihr Verhalten zur Umwelt studiert werden wird.

Aber auch der Kunstwert des Gebäudes allein lockte Besucher an, ist doch die Bibliothek geschmückt mit den Fresken von MARÉES, der viele Jahre unverstanden, doch von DOHRN selbst schon früh voll erkannt, dem Freunde dieses herrlichen Werk schuf. HILDEBRAND, der Plastiker, schmückte den Raum nicht nur mit Bildwerken (Büsten von K. E. v. BAER und CH. DARWIN), son-

dern von ihm stammt auch die Einteilung des Raumes, ja die künstlerische Formung des ältesten Baues im Ganzen ist auf ihn zurückzuführen, der die von A. DOHRN selbst gegebenen Skizzen und Pläne mit Rücksicht auf die Wirkung der Fassade einer letzten Durchsicht unterzog. Die zweite starke Vergrößerung, welche eine physiologische Abteilung hinzufügte und den alten Bau fast zurückdrängte, war doch ganz von dem ursprünglichen Bauwillen des Vorhandenen durchdrungen, so daß ein Gebäude von seltener Harmonie in hellsten Farben aus dem dunklen Grün der Steineichen herausleuchtet, jenem einzigen Park der Villa nazionale dicht am Meere, welchen kein Besucher vergessen wird.

Die Station blieb während und nach dem Krieg nominell geöffnet, aber die Zahl der Gelehrten war bis jetzt praktisch gleich Null, wie der bekannte Zoologe der Columbia University in New York, EDMUND B. WILSON, in einem Artikel der „Science“ vom 22. II. d. J. bezeugt. Es rührt das zum Teil daher, daß auch die auf der Seite Italiens kämpfenden Staaten, z. B. gerade die Vereinigten Staaten, die Zahlungen an die Station einstellten. In England scheint, trotzdem es seine Subventionen weiterzahlte, in der Neuzeit der Gedanke aufgetaucht zu sein, daß man vielleicht heutzutage gar nicht mehr Institutionen wie die Neapler Station nötig habe. In der „Nature“ vom 29. III. d. J. ist dieser Gedanke mit triftigen Gründen bekämpft. Aber es verlohnt sich wohl auch hier darauf einzugehen, um von der Betrachtung dessen, was die Station vor dem Kriege war, auf ihre zukünftigen Aufgaben und ihr voraussichtliches Schicksal zu schließen.

THEODOR BOVERI hat im Jahre 1910 den damaligen Stand der Station und ihre Bedeutung wie folgt geschildert:

„Über zweitausend Quadratmeter deckt heute dieses Gebäude, hundertundfünfzig Zimmer und Säle umschließt es; fünfzig Personen sind als Beamte, als Techniker, Zeichner, Fischer und Diener dauernd dort tätig. Wer zur Osterzeit die Station besucht, der kann an die achtzig Forscher zu gleicher Zeit an der Arbeit finden, und ein Rundgang von Zimmer zu Zimmer führt ihn wohl durch das ganze weite Gebiet der Biologie. Viele angehende Biologen sind im Lauf von sechsunddreißig Jahren dorthin gezogen, um zum erstenmal die Wunderwelt des Meeres in der Fülle des Lebens zu sehen. In viel größerer Zahl noch sind Forscher aus fast allen Kulturländern gekommen und immer wieder gekommen, weil die wissenschaftlichen Probleme, die sie sich gestellt hatten, nirgend anders so gelöst werden konnten, wie hier. Wieviel glückliche Arbeit, wieviel Entdeckerfreude hat dieses Haus gesehen!

Mehr als zweitausendmal sind nunmehr die Arbeitsplätze der Station besetzt gewesen; die Zahl der wissenschaftlichen Untersuchungen, die dort entstanden oder von dort aus unterstützt worden sind, vermag niemand mehr zu überblicken. Neh-

men wir noch hinzu, was die zoologische Station selbst an wissenschaftlicher Arbeit hervorgebracht hat, welche Hilfe sie allen zoologisch Forschenden durch ihren Jahresbericht leistet, was sie an Museums- und Unterrichtsmaterial über die ganze Erde versandt hat, und erwägen wir endlich, daß dieses Institut Vorbild und Ansporn war bei der Gründung mancher zoologischen Stationen, wie solche seither an den Küsten aller Länder entstanden sind, so werden wir die Worte gerechtfertigt finden, die in der großen internationalen Adresse zum Jubiläum der Neapler Station im Jahr 1897 enthalten waren: Wir vermögen uns überhaupt keine Vorstellung davon zu bilden, welches der Stand der biologischen Wissenschaften zur Zeit sein würde, wenn der von der zoologischen Station ausgehende Einfluß unterblieben wäre.

Wollen wir diesen Einfluß in möglichster Kürze auf eine Formel bringen, so können wir sagen: ANTON DOHRNS zoologische Station hat der Biologie das Meer erst eigentlich erschlossen. Wohl hatten schon seit langer Zeit immer wieder wunderbare Probezüge einzelner Begünstigter von den Schätzen Kunde gebracht, die im Meer für die Wissenschaften des Lebendigen verborgen lagen; auch haben, ungefähr gleichzeitig mit DOHRN, zwei damals in der Zoologie führende Männer, HENRI DE LACAZE-DUTHIERS in Frankreich und LOUIS AGASSIZ in Amerika, ähnliche Anstalten ins Leben gerufen, von früheren kleinen Anfängen nicht zu reden. Aber erst DOHRN hat — und dies bezeichnet seine Bedeutung gegenüber allem Vorhergehenden und Gleichzeitigen — erst er hat diesen unermeßlichen Reichtum im weitesten Umfang nutzbar und für uns alle zugänglich gemacht. Damit haben wir einen objektiven Maßstab für seine Tat.

Und wenn sodann jeder einzelne, der bei seinen Untersuchungen von der Neapler Station entscheidenden Vorteil gezogen hat, sich sagt, daß er mit dieser seiner Arbeit doch auch einen Stein zu dem unablässig wachsenden Gebäude unserer Wissenschaft hinzugefügt hat, so braucht er diesen eigenen Anteil nur ins tausendfache sich vervielfältigt zu denken, um von einer anderen Seite her eine Schätzung der wissenschaftlichen Gesamtleistung zu gewinnen, die durch DOHRNS Schöpfung ermöglicht worden ist.

Unermeßlich in der Tat müssen wir nach solchen Betrachtungen diese Wirkung für die Biologie nennen. Und so unbefriedigend ein solches Wort ist, ich muß es dabei bewenden lassen. Nicht nur die Zeit würde mir fehlen, ich dürfte mich auch nicht des Überblicks rühmen, der nötig wäre, um in einzelnen die Ströme neuer Erkenntnisse zu verfolgen, die sich von der zoologischen Station aus in die verschiedensten Gebiete der Biologie ergossen haben. Und in diesem Sinn allein bitte ich Sie, es aufzunehmen, wenn ich aus dem reichen Wirkungskreis der Station nur eine Seite besonders nenne: ihre enge Verknüpfung mit der Entwicklung jener modernen Bestrebungen, die in ihrer Gesamtheit durch den Namen *kausale Morphologie* wohl am

besten gekennzeichnet werden. Wenn wir überblicken, was auf diesem Gebiet an Meeresorganismen erarbeitet worden ist, und wenn wir uns klar machen, daß viele dieser Leistungen unmöglich gewesen wären ohne die Arbeitsbedingungen, welche die zoologischen Stationen gewähren, so scheint mir der Anteil, den die älteste und größte dieser Anstalten an einer der fundamentalsten Wendungen in der Geschichte unserer Wissenschaft genommen hat, allein zu genügen, sie des höchsten Preises würdig erscheinen zu lassen.“

Einige Stationen in Amerika und England, welche nach dem Muster von Neapel gegründet worden sind, haben mittlerweile einen großen Umfang erreicht und erfreuen sich regen wissenschaftlichen Lebens, z. B. Woods Hole. Keine hat jedoch die Bedeutung, die Neapel hatte, und die dort wieder schnell zu erreichen sein wird. Das Mittelmeer ist außerordentlich reich an Formen. Andere Meere, zumal die nordischen, haben eine viel größere Fülle an Individuen, aber an der Formenfülle des Mittelmeeres fehlt es. Allerdings bringt die Nähe der großen Stadt es mit sich, daß das Meerwasser in Neapel nicht von tadelloser Beschaffenheit ist. Dafür ist aber in Ischia eine besondere Untersuchungsstätte für Arbeiten an empfindlichen Seetieren gegründet, welche der Station auch wieder angehören wird. In Ischia ist das Meerwasser von bester Beschaffenheit, da die Insel ein Vulkan ist, dessen Spitze allein aus dem Meere herausragt und dessen Seitenhänge unter Wasser steil zu großer Tiefe abfallen, wie es in noch höherem Maße bei den allerdings viel entfernteren Vulkanen des Stromboli und der übrigen Liparen der Fall ist und hier wie dort einer reichen Fauna bestes Gedeihen sichert. Andere Stationen am Mittelmeer sind von früher her vorhanden oder neu entstanden, so in Villafranca bei Nizza, in Monaco, in Mervina, andere sind eingegangen, so in Triest und die von der Akademie der Wissenschaften in Berlin subventionierte, früher dem Berliner Aquarium gehörige Station in Rovigno im Adriatischen Meer. Keine der übriggebliebenen hat die Durchbildung aller Einrichtungen von Neapel, wo Untersuchungsmaterial, technische Apparate und Bibliothek in vollkommener Zusammenarbeit dem Untersucher alles Notwendige für seine Forschung an die Hand gaben und geben werden, sobald der Neuaufbau wieder Ordnung geschaffen haben wird.

Es ist wahr, daß die Arbeit ohne Hilfe einer wohleingerichteten Station für viele Probleme möglich und stets einen besonderen Reiz haben wird. Ist doch die Idee DOHRNS beeinflußt gewesen durch JOHANNES MÜLLER und seine Schüler, welche mit einfachsten Mitteln am Meere arbeiteten, in Nizza, Neapel, Messina und auch in den nordischen Meeren. Selbst embryologische Arbeiten und experimentelle Untersuchungen sind möglich in improvisierten kleinen Aquarien mit künstlicher Durchlüftung. Die Einbettungs- und Schneidetechnik, welche in Neapel so große Vervollkommnung erfahren haben, lassen sich zur Not mit ein-

fachen Apparaten in einem Privathause durchführen. Es ist aber nicht Sache eines jeden Gelehrten und eines jeden Alters vor Tagesanbruch mit den Fischern auf See zu gehen und in der Barke dem Wetter ausgesetzt zu sein, um sich erst das Tiermaterial zu verschaffen, das man in Neapel fertig auf dem Arbeitsplatz vorfindet, wenn man morgens sein Zimmer betritt. Nicht jeder Gelehrte vermag mit südlichen Fischern fertig zu werden, Sprache und Sitte so zu beherrschen, um ungerechtfertigte Zumutungen zurückzuweisen und allen kleinen Schicksalen des einsamen Lebens an entlegenen Küsten gewachsen zu bleiben, ohne die Arbeitslust zu verlieren. Und wirklich ist für subtilste experimentelle Arbeiten, welche gerade heute die kausale Morphologie erfordert, große Ruhe und Geduld nötig, welche den ganzen Menschen gefangen hält. Neapel als Stadt ist lebendig genug, das Neapler Volksleben so reich an Eindrücken eines eigenartigen Menschenschlages, die Umgebung der Stadt so fabelhaft reich an Naturschönheiten, daß der Gelehrte außerhalb der Arbeit reichste Anregung und beste Erholung findet. Man möchte allen jungen Gelehrten, welche das Meer noch nicht gesehen haben, wünschen, daß ihnen bald ein Aufenthalt in Neapel ermöglicht werden könnte, um das zu genießen, was die ältere Generation zu ihrer Ausbildung fast für unentbehrlich hielt und was auch den meisten früher oder später zuteil wurde.

Man hat zwar gelernt Vieles an einheimischen Tieren zu studieren und die Süßwasserfauna besser auszunützen als früher. Die Wissenschaft hat neue Wege eingeschlagen, die mehr auf Inlandsstudien basieren. Aber die marine Biologie wird darunter nicht leiden. Im Gegenteil, die biologische Betrachtungsweise hat viele neue Gebiete erobert, für welche das Meer, seine Tiere und Pflanzen unentbehrlich sind; vor allem für die Physiologen wird das neue große Gebäude der zoologischen Station nicht umsonst gebaut sein. Die Durchsichtigkeit der Eier, der sich entwickelnden und erwachsenen Tiere vieler Arten ist ein unschätzbare Vorteil für die Betrachtung des Inneren im Leben; die Beobachtung im Aquarium wird erst voll ausgenutzt werden, wenn außer den Schnittserien gerade die lebenden Tiere wichtigster Gegenstand der Forschung sein werden, wie zu erwarten steht.

Wie sich in Zukunft die Aufgaben der Station gestalten werden, dafür hat REINHARD DOHRN ein Programm entworfen. Oberster Grundsatz bleibt wie bisher, daß der Naturforscher seine Studien mit größter Ökonomie an Zeit, Energie und Geld durchführen kann. Die ganze Spannkraft des Gelehrten soll der Arbeit selbst zugute kommen, das Drum und Dran soll ihm die Verwaltung der Station abnehmen. Der Stab DOHRNS wird aufmerksam allen Richtungen der Wissenschaft folgen, um bei der Organisation der Laboratorien, der Verfeinerung der Methoden und der Technik an der Spitze zu bleiben. Da aber unter den neuen Verhältnissen nicht das ganze Feld der marinen Biologie gleich-

mäßig bestellt werden kann, so muß auf manches von vornherein verzichtet, anderes bevorzugt werden. An erster Stelle wird die experimentelle Biologie gepflegt werden. Die Ozeanographie dagegen wird aufgegeben und das Studium des Fischereiwesens reduziert werden, da es andere Einrichtungen dafür in Italien gibt. Die faunistischen Arbeiten (speziell über Ökologie) werden fortgesetzt und mit allen Mitteln die Sammlung von Typen für faunistische und experimentelle Arbeiten von vor dem Kriege vervollständigt werden. Der zoologische Jahresbericht mußte im Jahre 1914 unterbrochen werden; er wird nicht wieder fortgesetzt werden. Dafür werden die früheren „Mitteilungen“ unter italienischem Titel neu erscheinen („Pubblicazioni della stazione zoologica di Napoli“).

Noch sind die Mittel für die Durchführung dieses Programmes nicht gesichert. ANTON DOHRN hatte die Station durch zwei ganz neuartige Einnahmequellen fundiert, einmal durch die oben besprochene Verwertung der Einnahmen aus dem Schauaquarium für die wissenschaftlichen Laboratorien, Einnahmen, welche bei anderen Einrichtungen dieser Art, von welchen er bei seinen Plänen ausging, dem Besitzer zufielen, ferner durch das sog. „Plätze“-system, welches mittlerweile auch in Deutschland bei Forschungsinstituten Anwendung gefunden hat. In Neapel wurden vor dem Krieg ca. $\frac{1}{2}$ hundert „Tische“ regelmäßig subventioniert, d. h. jeder der beteiligten Staaten oder Körperschaften zahlte eine jährliche Miete von 2500 Goldfranken für den Tisch. Da die meisten „Tische“ in Zeiten des größten Andranges (um Ostern) ohne Erhöhung der Kosten doppelt besetzt wurden, so wurden schließlich an die hundert Forscher gleichzeitig in der Station untergebracht. Dies war der Gegenwert für regelmäßige Unterstützungen durch das Deutsche Reich (25–50 000 Goldfranken pro Jahr) und Italien (5000 Goldfranken jährlich). Außer diesen Summen steuerten an Platzmieten bei: Italien für 13 Tische, Deutschland für 12, Vereinigte Staaten für 5, Österreich-Ungarn und Rußland für je 4, England für 3, Holland und Belgien für je 2, die Schweiz, Rumänien und Japan für je einen.

Deutschland und Österreich-Ungarn, welche in der Vergangenheit einen so großen Anteil der finanziellen Last trugen, sind inzwischen arm geworden. Aber sie werden, so ist zu hoffen, nach wie vor einen großen Teil der Forscher stellen können, welche ihre wissenschaftlichen Arbeiten in Neapel durchführen. Bereits jetzt sind verschiedene Deutsche und Österreicher wieder in der Station an der Arbeit. Es ist Ehrensache irgendwie die Mittel zu schaffen, daß Arbeitsplätze in genügender Zahl gemietet werden, um diese Arbeiten zu unterstützen. In englischen und amerikanischen Zeitschriften wird eifrig geworben, um der Station neue Mittel zuzuführen. BOVERI, selbst von leidenschaftlicher Vaterlandsliebe erfüllt, sagte 1910 vor dem internationalen Zoologenkongreß bei der Gedächtnisrede auf ANTON DOHRN: „Wer ihn gekannt hat, weiß, daß er den Stamm, dem er entsprossen,

weder verleugnen konnte noch wollte. Wärmste Vaterlandsliebe war in ihm lebendig als ein Gefühl der Treue, des Dankes und der Verpflichtung gegen den Boden, aus dem die Wurzeln seiner körperlichen und geistigen Existenz ihre Nahrung gezogen hatten. Ganz fremd aber war ihm nationaler Hochmut und nationale Eitelkeit. Die Unbefangenheit, mit der er in ruhigen Zeiten sich selbst zu analysieren vermochte, stand ihm auch zur Verfügung bei der Vergleichung der Mängel und Vorzüge der eigenen und fremden Nationen. Wie nicht leicht ein anderer vermochte er sich in fremdes Nationalgefühl hineinzuversetzen; er verstand nicht nur, sondern er genoß die Eigenart des Italiens wie die des Engländers oder Amerikaners.“

Das Echo ist nicht ausgeblieben. Amerikanische und englische Gelehrte haben in ihren Ausführungen über die Station besonders hervorgehoben, daß das unterschiedslose Entgegenkommen gegen die Besucher aller Nationalitäten ein Hauptfaktor für den dauernden Aufstieg des Unternehmens gewesen wäre, und daß sie sich jetzt zu helfen verpflichtet fühlten. Die Neubewilligungen aus England enthalten eine beachtenswerte Beschränkung gegen früher: sie sind, vorläufig nur bis zur

Neuernennung des Verwaltungsrates in 5 Jahren gemacht, ein deutlicher Wink und eine Vertrauenskundgebung für REINHARD DOHRN. Alle wissen, daß unter seiner Leitung sich wieder das herstellen wird, was einst jedem in Neapel so sehr zustatten kam, daß gleichsam dort ein ständiger Zoologenkongreß tagte. „Es haben fast alle in der Station Arbeitenden mehr oder weniger bewußt aus ihrem wissenschaftlichen Besitz Gastgeschenke dort zurückgelassen, die, zu einem Vorrat von unschätzbarem Wert allmählich angesammelt, allen folgenden zugute kamen und unmerklich an der fortwährenden Weiterentwicklung der Station mitwirkten“ (BOVERI). Jedes Laboratorium hat seine eigenen kleinen Handgriffe, welche nicht gedruckt zu werden pflegen, sich aber durch die Praxis leicht überliefern lassen. Solche zwischen Forschern aus allen Ländern auszutauschen, war in Neapel möglich. Was hier im Kleinen geschah, war im Großen der Austausch von Gedanken und Plänen im persönlichen Verkehr unter solchen, welche sich näherkamen.

So möge im 50. Jahr nach der ersten Eröffnung der Station durch das Zusammenwirken aller die jetzt beginnende neue Periode wieder einer Blüte zuführen. Dies wünschen wir REINHARD DOHRN, der Station und uns.

Neuere Untersuchungen über den Aufbau der Kolloide¹⁾. II.

VON WOLFGANG PAULI, Wien.

I.

Unter allen Kolloiden nehmen die *Edelmetallsole* eine besondere Stellung ein. Ihre Gewinnung und ihr Studium bildet einen Höhepunkt unter den wissenschaftlichen Leistungen der Kolloidchemie und ist mit den letzten Grundlagen derselben aufs engste verknüpft. Die Merkwürdigkeit des Phänomens, daß hier Edelmetallteilchen trotz ihres hohen spezifischen Gewichtes, trotz Fehlens aller chemischen Beziehungen zum Dispersionsmittel, trotz des im allgemeinen geringeren und eng begrenzten Reaktionsvermögens in einer Flüssigkeit frei schwebend erhalten bleiben, mußte auf den Forscher stets den tiefsten Eindruck machen.

Betrachten wir zunächst das *kolloide Gold*, ein Objekt von besonderer Schönheit der Reaktionen, das durch die Arbeiten ZSIGMONDYS leicht zugänglich geworden ist und mit dem auffallenden, die Koagulation anzeigenden Farbenschlag von Rot in Blau, der leichten Auflösbarkeit im Ultramikroskop und der Fähigkeit, mit Metalloxyden sog. Purpure zu bilden, den Gegenstand einer Reihe klassischer Untersuchungen gebildet hat.

Dem Chemiker, der von seinem Standpunkte die Eigenschaften des kolloiden Goldes unbefangen überblickt, müssen sich sofort die außerordentlichen Schwierigkeiten aufdrängen, hier das Vorhandensein lediglich reinen Goldmetalls anzunehmen.

¹⁾ Zwei Vorträge, gehalten am 1. und 8. April 1924 in der gemeinsamen Sitzung der chemisch-physikalischen Gesellschaft, der mineralogischen Gesellschaft und des Vereins der österreichischen Chemiker in Wien.

Wir wollen nur die nächstliegenden, dieser Annahme widerstehenden Erfahrungen anführen:

1. Die Möglichkeit, durch sehr kleine Mengen ganz indifferenten Salzes das kolloide Gold zu flocken. Da kein Grund vorliegt, dabei an eine unbekannte Feldwirkung der Salzionen oder an eine Strahlung zu denken, so würde das metallische Gold mit allen möglichen Ionen reagieren können, um als neutrales Aggregat auszufallen, ein Verhalten, das chemisch ohne Analogie dasteht.

2. Die überraschende Tatsache, daß man eine große Zahl von Flockungen mit schwachen Säuren, Alkalisalzen u. a. oft sogar nach 24 Stunden durch Spuren von NH_4OH unter Bildung des roten Sols wieder lösen kann. Für eine solche Reaktionsfähigkeit des reinsten Metalles mit so schwachem Alkali fehlt uns jedoch jeder Anhaltspunkt.

3. Die Unmöglichkeit, kolloides Gold durch Schütteln mit Quecksilber zu amalgamieren.

4. Kennen wir jene Kräfte nicht, welche das Zusammentreten der kleinen Goldteilchen und ihr Ausfallen hindern sollten, wenn dieselben aus reinstem Metall beständen.

Alle diese Fragen schienen jedoch gegenstandslos oder wurden gänzlich unterdrückt durch gewisse Beobachtungen, welche für das Vorliegen des reinen Metalles als einzigen Bestandteil der roten Goldsolteilchen beweisend galten.

ZSIGMONDY hatte im Jahre 1898 in 61,2 mg mit NaCl aus dem Sol gefälltem Goldpulver beim Glühen im Kohlensäurestrom nur $\frac{1}{10}$ des Sauerstoffs nachweisen können, der sich daraus hätte entwickeln müssen, wenn das Gold als sauerstoff-

ärmste Verbindung, als Au_2O zugegen gewesen wäre, und diese kleine Menge O konnte noch zum Teile der am Goldpulver festgehaltenen Luft entstammen, da auch Stickstoff anwesend war.

Als zweite Stütze für die reine Metallnatur des kolloiden Goldes wird die Identität des Röntgenspektrums des in geeigneter Weise gefällten Goldgels mit dem des blanken Goldpulvers angeführt und der gelungene Versuch, das Röntgenogramm zu Schätzungen der Teilchengröße im kolloiden Gold zu benutzen.

Hält man jedoch diesen Erfahrungen die Möglichkeit entgegen, daß ähnlich wie bei den Oxyd- und Sulfidsolen eine Oberflächenschicht ionogener, vom Kern der Kolloidteilchen verschiedener Moleküle auch beim Goldsol vorliegen könnte, dann gelangt man zu ganz anderen Anforderungen hinsichtlich der Beweiskraft von Versuchen für die ausschließliche Metallnatur des kolloiden Goldes. Für diesen Fall käme z. B. der Gasanalyse ZSIGMONDYS keinerlei Bedeutung zu. Es hätte sogar weniger als die Hälfte des von ihm gefundenen Sauerstoffs für die Deckung des O-Gehaltes einer Hülle um die Kolloidteilchen genügt.

Ebensowenig kann der Übereinstimmung des Röntgenogramms gefällten kolloiden und gepulverten metallischen Goldes irgendeine Beweiskraft gegen das Bestehen einer den Solteilchen anhaftenden Schicht einer anderen Goldverbindung zukommen. Denn eine solche wird keine merkliche Störung des Bildes hervorrufen, falls nur die Hauptmasse der Teilchen aus metallischem Gold besteht.

Unter diesen Umständen erschien eine experimentelle Prüfung der Frage nach der Konstitution des kolloiden Goldes, unter Rücksichtnahme auf bisher nicht in Betracht gezogene Möglichkeiten, dringend geboten.

II.

Der Versuch, die Zusammensetzung des Goldsols zu erfahren, konnte unter Zugrundelegung der an den Oxyd- und Sulfidsolen bewährten Auffassung von zwei Seiten her unternommen werden. Entweder durch Ermittlung der den negativ geladenen Solteilchen entsprechenden positiven Gegenionen oder durch den direkten Nachweis der ionogenen Komplexe am Golde. Diese Untersuchungen setzen allerdings einen hohen Grad der Reinheit des Sols voraus.

Die bestausgearbeitete Methode der Goldsolarstellung ist die Reduktion von Goldchlorwasserstoffsäure mit Formol nach ZSIGMONDY, welche in einer vorher mit Kaliumcarbonat neutralisierten Lösung bei Siedehitze erfolgt. Wir haben hier mit dem Kation Kalium sowie mit den Anionen Formiat, Cl, HCO_3 neben den Solteilchen zu rechnen. Es ist nun gelungen, mit dem Falten-dialysator, einer sehr einfachen, aber außerordentlich wirksamen Anordnung, Goldsole ohne Verlust schon nach 3 Tagen von der Leitfähigkeit $235 \cdot 10^{-6}$ r. O. auf eine solche von $11 \cdot 10^{-6}$ zu bringen und bei genügendem Goldgehalt des Sols

selbst auf $5 \cdot 10^{-6}$ und darunter zu kommen. Damit ist die Größenordnung des Solgehaltes an leitenden Bestandteilen mit 10^{-5} n und zugleich der notwendige Grad der analytischen Genauigkeit bekannt.

Man wird zunächst, als Folgerung der herrschenden Anschauung, im Dispersionsmittel des Sols auf Au-Ionen fahnden müssen, denn nur solche könnten vom reinen Goldmetall in Lösung geschickt werden, wobei dann die Kolloidteilchen negativ zurückbleiben. Allein alle Versuche, im Flockungsfiltrat großer Solmengen Goldionen nachzuweisen, die sich auch in der Vergiftung der Platin-Gaselektrode bei der H-Ionenbestimmung aufs empfindlichste bemerkbar gemacht hätten, sind gescheitert, ebenso die direkte Probe, eine kathodische Wanderung von Gold im Sol mittels des Überführungsapparates festzustellen. Da sich ein frisch hergestelltes Sol bei potentiometrischer Messung des Flockungsfiltrates als praktisch neutral erwies, so sind darin von positiven Gegenionen nur Kaliumionen in Betracht zu ziehen, deren Bestimmung in unserem Falle ganz aussichtslos wäre.

Hier kommt uns nun die folgende Beobachtung zur Hilfe. Wir wissen von den positiven Metallhydroxydsolen, daß dieselben bei fortlaufender Dialyse einem hydrolytischen Prozeß unterliegen, demzufolge abgespaltene Säure fortwandert, während das Hydroxyd am Sol zurückbleibt. Es war nun in analoger Weise denkbar, daß beim negativen Goldsol z. B. Kaliumhydroxyd hydrolytisch gebildet wird und durch die Pergamentpapierwand hindurchtritt, während die am Golde etwa hängende Goldsäure nicht dialysabel ist und zurückbleiben müßte. Das ist nun wirklich der Fall. Sobald die Solleitfähigkeit durch Dialyse auf gegen $20 \cdot 10^{-6}$ gesunken ist, treten freie H-Ionen im Goldsol auf, die sich bald bis zu einem konstanten Maximum erhöhen. Ein solches Entstehen freier H-Ionen, die mit dem Sol in der Dialysierzelle festgehalten erscheinen und in einer ursprünglich neutralen Flüssigkeit gebildet wurden, ist anders als auf die angeführte Weise kaum zu verstehen. Sie müssen die Gegenionen der negativen Goldteilchen darstellen. Ihr Auftreten in reinsten Solen ist unvereinbar mit der Annahme, daß die Solteilchen lediglich aus reinem Metall bestehen, und bildet einen stringenten Beweis für das Vorhandensein eines an ein Kolloid gebundenen Säureanions.

H-Ionen lassen sich aber unter allen Ionen am sichersten und leichtesten bestimmen, und trotzdem hier eine direkte potentiometrische Messung im Sol nicht möglich ist, eröffnen sich verschiedene Wege, um zur Kenntnis ihrer Konzentration zu gelangen. Als ein solches Verfahren kann die Leitfähigkeitstiteration mit Barytlauge verwendet werden, deren Prinzip wir beim As_2S_3 -Sol kennengelernt haben. Sie führte z. B. bei einem sehr reinen Goldsol zu einer H-Ionenkonzentration von $11,4 \cdot 10^{-6}$ n. Berechnet man aus dieser H-Ionenkonzentration die Leitfähigkeit des Sols, indem

man den Solteilchen eine mittlere Beweglichkeit von $u = 50$ zuweist, so gelangt man zu einem Werte $4,56 \cdot 10^{-6}$, während die direkte Bestimmung $5 \cdot 10^{-6}$ ergab. Es ist also umgekehrt auch möglich, bei reinsten Solen, unmittelbar von der Leitfähigkeit ausgehend, zu einem plausiblen Wert der H-Ionenkonzentration im Sol zu kommen.

Man wird sich schließlich vorstellen müssen, daß, ähnlich wie etwa bei Sulfidsolen, auch bei der Flockung des Goldsols mit Salzen die freien H-Ionen des Sols im Flockungsfiltrat erscheinen werden. In der Tat ergaben direkte potentiometrische Bestimmungen der H-Ionen im Flockungsfiltrat, und zwar unabhängig davon, ob dasselbe mit $0,005 \text{ n-BaCl}_2$ oder mit $0,2 \text{ n-KCl}$ erhalten worden war, eine H-Ionenkonzentration, um den Wert $1 \cdot 10^{-5} \text{ n}$, wiederum in genügender Übereinstimmung mit den auf zwei anderen unabhängigen Wegen erhaltenen Größen.

III.

Außerordentlich groß werden die Schwierigkeiten, sobald man von der anderen Seite her vorzudringen sucht und den direkten Nachweis der ionogenen Komplexe anstrebt. Wir kennen nunmehr aus der Konzentration der Gegenionen die zu erwartenden Mengenverhältnisse dieser ionogenen Komplexe, die bei der Unmöglichkeit, höher konzentrierte Edelmetallsole herzustellen, sehr geringe sind. Immerhin ist vor allem ein Nachweis gelungen, daß nämlich das geflockte und gewaschene Goldgel nicht unbeträchtliche Anteile *festgebundenen Wassers* enthält, welches sowohl im Exsiccator, als auch beim Trocknen bei 100° C unter Gewichtskonstanz festgehalten wird. Bei 7 Solen bestimmte sich in einzelnen Gelproben von einem Trockengewicht bis zu $2,6 \text{ g}$ rund ein Molekül festgebundenen Wassers auf 15 Goldatome. Auch dieser Nachweis erscheint uns mit der rein metallischen Natur der Goldteilchen unvereinbar, wobei es gar nicht ausgeschlossen, ja nach mannigfachen Erfahrungen wahrscheinlich ist, daß die Flockung mit einer teilweisen Wasserverarmung der Teilchen einhergehen kann. Erst beim Erhitzen verschwindet mit dem Wasser, wie ein Hauch, auch die Farbe des Goldgels, und es tritt die des metallischen Goldes auf. Wir sind demnach geneigt, den am Golde hängenden Komplex im Sinne WERNERS als Aquokomplex anzusprechen und dem Wasser eine gewichtige Rolle in der Konstitution des kolloiden Goldes zuzuschreiben, wie dies auch für die früher besprochenen Kolloide gilt und überdies für das durch eine der Goldsolbildung ganz analoge Reaktion dargestellte Platinmoor von seiten R. WILSTÄTTERS geschehen ist.

Weitere Untersuchungen werden jedoch durch verschiedene, bisher unbekannt gewesene Veränderungen sehr erschwert, welchen das Goldgel leicht unterliegt und die wiederum nur verständlich sind, wenn es sich nicht um das Vorliegen des reinen Metalles handelt. Man kann das Gold-

sol durch kleine Konzentrationen von Mineralsäure, die sich in den Größenordnungen $2-3 \cdot 10^{-4} \text{ n}$ bewegen, als dunkelblauen Niederschlag flocken. Dieser Niederschlag ist z. B. bei Verwendung von Salzsäure sofort nach der Bildung nicht wieder in Ammoniak löslich, wohl aber ist die Flockung mit Kohlensäure oder Essigsäure durch Spuren Ammoniak auch nach 24 Stunden zum roten Sol reversibel. Diese Reversibilität kann aber durch Siedehitze oder durch Anwendung von kleinen Mengen nicht fällenden Neutralsalzes vernichtet werden. Es gibt also in dem Gel noch sekundäre, irreversible Veränderungen.

Von einem ähnlichen Gesichtspunkte aus ist auch die folgende Erfahrung zu beurteilen. Flockt man Goldsol etwa durch ein Bariumsalz aus — ein Vorgang, der beim As_2S_3 -Sol ein beträchtlich Ba-haltiges Koagulat liefert —, so findet sich bei gründlichem Waschen des Goldgels auch in größeren, selbst aus 40 l Sol gewonnenen Mengen keine Spur von Barium, ebenso nicht nach Auflösung des Niederschlages in Königswasser. Da wir eine Fernwirkung der zugesetzten Bariumionen nicht annehmen können, so müssen dieselben wohl mit den Goldteilchen anlässlich der Flockung in Verbindung getreten sein. Aber diese Verbindung wird durch die Einwirkung des Wassers wieder zerlegt, und damit stehen wir vor einer komplizierenden Erscheinung, die sich schon in geringerem Maße auch beim Arsentrisulfidol als Komplexablösung hat erweisen lassen, im Falle des Goldes jedoch beherrschend in den Vordergrund tritt.

Unter dem gleichen Gesichtspunkte können wir auch der Tatsache, daß wir in gut gewaschenen, größeren Mengen Goldgel keinerlei ablösbaren O mittels eines empfindlichen Verfahrens nachweisen konnten, keine Beweiskraft für die Struktur der Goldteilchen im Sol zumessen. Es müssen vielmehr die Untersuchungen des Goldgels verlassen und durch direkte am Sol ersetzt werden, worüber erst in einem späteren Zeitpunkte in anderem Zusammenhange berichtet werden soll.

Wenn wir an der kurzen Bezeichnung *Acidoide* für solche Sole festhalten wollen, die H-Ionen als Gegenionen der Kolloidteilchen besitzen, dann würde das As_2S_3 -Sol, das solche H-Ionen und kein anderes Kation gleich von seiner Erzeugung her enthält, ein *primäres* Acidoid, dagegen das Goldsol ein *sekundäres* Acidoid vorstellen, da die freien H-Ionen darin nicht von vornherein vorhanden sind, sondern erst durch einen sekundären Prozeß freigesetzt werden. Man kann durch vorsichtige Neutralisation ein jedes acidoide Sol in ein stabiles salzartiges oder *Haloid* verwandeln. Die Feststellung und Messung des acidoiden Charakters hat sich als ein Verfahren von allgemeiner Bedeutung für die Kennzeichnung von Solen entwickeln lassen.

IV.

Verlassen wir zunächst die Untersuchungen am Goldsol, um uns ähnlichen, in mancher Hin-

sicht diese ergänzenden an *Silbersolen* zuzuwenden. Unter den verschiedenen Solen dieser Art mußte vor allem eine Auswahl getroffen werden, da nur solche mit genügend genau bestimmbar Bestandteilen für die Zwecke einer Konstitutionsermittlung geeignet waren, was sowohl die zur Solherstellung verwendeten Silberverbindungen als auch die passenden Reduktionsverfahren einschränkt.

Hier fand sich nun eine überaus wertvolle, ältere Untersuchung vor. V. KOHLSCHÜTTER hatte im Jahre 1908 ein Silbersol durch Reduktion des Silberoxyds Ag_2O mit H_2 bei 60°C gewonnen und durch eine kombinierte Anwendung von Leitfähigkeitsmessung und analytischer Silberbestimmung vor und nach der Solflockung einen Einblick in den Solaufbau angestrebt. Das Ag_2O bildet gelöst eine stark basische Flüssigkeit, die in $\text{Ag}^+ + \text{OH}^-$ dissoziiert und KOHLSCHÜTTER nahm nun damals an, daß in seinen Solen eine große Zahl von Silberatomen mit einer Anzahl der vorhandenen OH-Ionen unter Aufnahme ihrer Ladung und Bildung negativer Kolloidteilchen von dem Aufbau $[\text{xAg} + \text{yOH}]$ reagiert. Er konnte ferner durch die Behandlung des Sols mit H_2 in der Platinschale auf dieser metallisches Silber niederschlagen, das, wie indirekte Differenzbestimmungen anzeigten, aus reduziertem Ag_2O der Solteilchen selbst stammte. Dabei verschwand auch alles von der Herstellung verbliebene überschüssige AgOH aus der Lösung, und es blieb ein außerordentlich reines Sol von sehr niedriger Leitfähigkeit, meist $7-8 \cdot 10^{-6}$, zurück. So willkommen diese, uns bei der ersten Aufstellung unserer Theorie nicht näher bekannte Arbeit mit ihrem Versuch einer komplexchemischen Auffassung sein mußte, und so hoch dieselbe als erster Vorstoß gegen die Lehre von der reinen Metallnatur der Edelmetallsole auch heute noch zu bewerten ist, so schwierig und widerspruchsvoll, ja unserer Vorstellung geradezu entgegenstehend, erschien sie bei näherer Betrachtung. Denn die Anlagerung von OH-Ionen an metallisches Silber bei Anwesenheit von Silberionen entspricht nicht unseren Erfahrungen, nach denen gerade die Ag-Ionen aufgenommen werden müßten, deren Adsorptionsverhältnisse an Silbermetall erst in jüngster Zeit von v. EULER untersucht worden sind. Dies würde aber zu einer positiven Teilchenaufladung führen. Ferner ist gerade das von KOHLSCHÜTTER als Bestandteil der Solpartikelchen nachgewiesene, durch $\text{Pt} + \text{H}_2$ -Behandlung entfernbare Ag_2O anscheinend für das Solverhalten gar nicht maßgebend, denn das Sol bleibt nach dessen Beseitigung in seinen Eigenschaften unverändert zurück.

Auch die nähere Berücksichtigung der Konstitution der Ag_2O -Lösung läßt erst recht die kaum überwindbaren Schwierigkeiten erkennen, die hier einem Verständnis der Bildung von negativen Silbersolteilchen im Wege stehen. Die analytischen Bestimmungen lehren, daß von Ag_2O bei 25° eine Menge entsprechend $216 \cdot 10^{-4}$ G-Atomen Silber

im Liter gelöst ist, und diese stark alkalische Flüssigkeit ist nach BÖTTGER nur zu 64,3% dissoziiert. Da jedoch in dieser recht verdünnten Lösung das ganze OH praktisch frei oder aktiv vorhanden sein müßte, so ergibt sich daraus nach unseren heutigen Anschauungen, daß etwa $\frac{1}{3}$ des Ag_2O durch komplexe Bindung in Lösung gehalten sein muß, indem neben Ag^+ -Ionen auch die komplexen $[\text{Ag}_3\text{O}]^+$ -Ionen vorhanden sind, analog den in Wasser jetzt angenommenen $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Ionen. Wohl wäre theoretisch auch die Ionisation durch Autokomplexzerfall nach $2 \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow [\text{AgO}]^- \cdot \text{Ag}_3\text{O}^+$ denkbar, welche negative Argentionen liefern würde. Allein diese Reaktion muß in der stark alkalischen Flüssigkeit so zurücktreten, daß sie praktisch kaum in Betracht kommt. Unter diesen Verhältnissen bedurfte es neuer Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieses Silbersols.

Bei wiederholter Prüfung zeigte es sich vorerst, daß Eintritt und Dichte der Solbildung sehr variieren konnte und daß hier anscheinend die Beschaffenheit des auch von KOHLSCHÜTTER verwendeten Kipp-Wasserstoffs mitspielen mußte. Größte Reinheit der Reagenzien und Vorlage von 6 Spiralwaschflaschen, von denen 3 Metallsalzlösungen enthielten, verlegte den Eintritt der Solbildung, die sonst in 8–12 Stunden ganz abgeschlossen war, auf die 30. Stunde, und nach weiteren 18 Stunden war das Ergebnis nur ein ganz dünnes Sol. Als jedoch statt des Kipp-Wasserstoffs elektrolytisch mit Lauge erzeugter H_2 , der gut mit H_2SO_4 gewaschen war, zur Verwendung kam, blieb das Sol ganz aus. Nun konnte man erst die Bedingungen der Silbersolentstehung experimentell übersehen.

Zunächst zeigte sich, daß der im Kipp- H_2 vorhandene, solbildende Bestandteil eine Spur von H_2S ist, welcher auch bei allerreinsten Reagenzien durch die Reduktion der H_2SO_2 seitens des naszierenden H_2 gebildet wird. In der Tat enthält das Silbergel, und zwar nur der mit Kipp-H hergestellten Sole, als regelmäßigen Bestandteil ausschließlich der Kolloidteilchen Schwefel, der mittels eines eigenen Mikroapparates unter allen Kautelen einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Das ist die eine Type der nach diesem Verfahren gewinnbaren Silbersole.

Aber auch mit reinstem Elektrolytwasserstoff lassen sich Silbersole herstellen, wenn man demselben Spuren von Alkali, z. B. mittels Durchleitens durch Laugen oder Ammoniak beisetzt oder der zur Solerzeugung dienenden Ag_2O -Lösung etwas Alkalicarbonat hinzufügt. Das ist die zweite Type der aus Ag_2O mittels H herstellbaren Silbersole.

Es war nun zur genaueren Kenntnis des Solaufbaues notwendig, die so hergestellten Sole weitgehend zu reinigen. Es ist gelungen, diese Reinigung in sehr vollkommener Weise mittels des zu diesem Zwecke konstruierten Faldendialysators durchzuführen. Die Leitfähigkeit der Sole sinkt dabei innerhalb von 8 Tagen selbst

auf $5 \cdot 10^{-6}$ und darunter. Vor der Reinigung ist die Solflüssigkeit alkalisch und enthält als einzige positive Gegenionen Ag-Ionen, die der Dissoziation von AgOH entstammen. Nach der Solreinigung durch Dialyse enthält die Flüssigkeit keine Silberionen mehr. Dagegen sind während der Dialyse H-Ionen aufgetreten, die mittels der Leitfähigkeitstiteration leicht nachgewiesen werden können und mit Abschluß der Solreinigung ihr Maximum erreicht haben. Wir können daraus, so wie beim Gold, auf das Bestehen eines negativen Argentatkomplexes an den Silberteilchen schließen, der ihnen die negative Aufladung erteilt.

Da von vornherein nur Ag-Ionen als Gegenionen vorhanden sind, so muß es möglich sein, dieselben durch Behandlung des Sols in der Platinschale mit H_2 als Silber auf dem Pt niederzuschlagen und direkt durch H-Ionen zu ersetzen. Das ist auch wirklich der Fall, und damit wurde zugleich auf einem anderen Wege als durch Hydrolyse, nämlich durch direkte Ionensubstitution, ein sekundäres acidoides Sol gewonnen.

Man kann nun die H-Ionen im Flockungfiltrat potentiometrisch oder unmittelbar im Sol mittels Mikrotiteration aus dem Tiefpunkte der bei Barytzusatz erfolgenden Leitfähigkeitssenkung bestimmen. Die folgende Figur gibt ein Bild einiger solcher Titerationen. Es zeigte sich, daß die potentiometrisch und titrimetrisch ermittelten H-Ionen miteinander befriedigend übereinstimmen. Man kann ferner aus der Leitfähigkeit der Sole die freien H-Ionen berechnen unter der Annahme einer mittleren Äquivalentleitfähigkeit der Kolloidionen um 50 r. O., die sich auf direkte Geschwindigkeitsmessungen stützen läßt. Die folgende Tabelle zeigt die praktisch befriedigende Übereinstimmung der so gewonnenen Werte.

Tabelle 8. (Silbersole.)

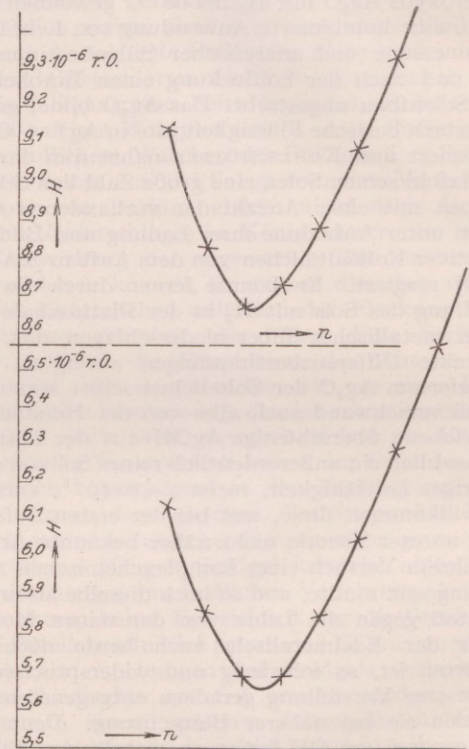
Sol	Ag mg/Liter	K · 10 ⁶ Leitfähigkeit	[H ⁺] aus K	[H ⁺] titrim.
1	20,6	7,2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
2	18,0	5,5	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$
3	25,8	8,0	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
7	37,72	4,5	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$
9	20,4	3,8	$0,95 \cdot 10^{-5}$	$0,76 \cdot 10^{-5}$

Niemals fand sich, genau so wie beim Golde, eine über die Fehlerbreite erheblich reichende Erhöhung des Wertes der titrierten H-Ionen über die aus der Leitfähigkeit ermittelten, wie das dagegen beim As_2S_3 -Sol die Regel ist. Wir dürfen daraus schließen, daß unsere Gold- und Silbersole keine merkliche über die freien H-Ionen hinausgehende Reserve an solchen H^+ nachdissoziierenden, ionogenen Komplexen besitzen.

An den reinsten Silbersolen, gleichgültig, ob dieselben als S-haltig mit Kipp-H oder aus Elektrolyt-H hergestellt sind, läßt sich direkt zeigen, daß dieselben, wie dies KOHLSCHÜTTER indirekt bewiesen hat, tatsächlich an die Kolloidteilchen gebundenes Ag_2O enthalten. Dieses Ag_2O ist reak-

tionszugänglich, also oberflächlich vorhanden, denn es läßt sich in der Platinschale mittels H_2 vom Sol entfernen und an dieser als blankes Metall niederschlagen. Es kann bis 20% und mehr des Gesamtsilbers betragen. Bei diesem Vorgang wird weder das Aussehen noch die H-Ionenzahl des Sols geändert. Dieses Ag_2O , auf welches KOHLSCHÜTTER seine Auffassung mitbegründete, hat also keine für die Solstabilität wesentliche Funktion.

Welches Bild können wir uns nun von den ionogenen Komplexen in unseren Silbersolen



Figur 5.

machen? Denn daß es sich hier auch nach der Behandlung mit $[H_2 + Pt]$ nicht um reine Silberteilchen handelt, das lehrt nicht nur das Vorhandensein freier H-Ionen sowie eines nicht unbedeutlichen Gehaltes an chemisch gebundenem Wasser, sondern auch die erhalten gebliebene spezifische, wenn auch etwas trägere Reaktionsfähigkeit mit kleinsten Mengen von Chloriden, die bei reinem Metall ausgeschlossen ist.

Wir müssen, wie schon ausgeführt, annehmen, daß in reinstem Ag_2O -Lösung die Reaktion $2 Ag_2O \rightarrow [AgO]^- \cdot Ag_2O^+$, welche merkliche Mengen negativer Ag-haltiger Komplexe zur Aufladung der Kolloidteilchen liefern könnte, praktisch nicht in Betracht kommt. Darin dürfen wir wohl den Grund erblicken, weshalb bei *Einwirkung von reinstem Wasserstoff jede Solbildung ausbleibt*. Es müssen vielmehr erst Umstände hinzukommen,

welche die Entstehung negativer Argentatkomplexe begünstigen. Als solche dürfen wir den Eintritt des Hydrosulfidions betrachten. So wie bei Ersatz des O im Wassermolekül durch S eine ganz bedeutende Verstärkung der H-Dissoziation erfolgt, so darf wohl in Übereinstimmung mit allen Erfahrungen auch die Entstehung eines Komplexes wie etwa $\left[\text{Ag} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix} \right]^-$ als ionisationsfördernd betrachtet werden. Daß bei den minimalen Konzentrationen des verfügbaren HS^- -Ions keine vollständige Substitution des O an Silberoxyd erfolgt, das lehrt uns ja auch der bis 20% gehende Gehalt dieser Kolloidteilchen an substituierbarem Ag_2O . Wir können demnach mit aller Wahrscheinlichkeit im Kipp-Wasserstoffsol als den ionogenen Bestandteil einen Sulfargentatkomplex betrachten.

Anderenfalls bildet sich das Silbersol mit reinstem Elektrolytwasserstoff nur bei Gegenwart von etwas Alkali. Wir erkennen hier ohne weiteres, und die verschiedensten Erfahrungen bestätigen dies nur, daß hier durch Alkaliionen die Bildung negativer, silberhaltiger Komplexionen befördert wird. Das großvolumige Alkalimetall als Außenion verstärkt die Ionisation der Verbindung $[\text{AgO}]\text{K}^+$ beträchtlich, und das Argentation kann nun in genügender Menge als aufladendes Komplexion zur Verfügung stehen.

Es scheint ferner, daß diese komplexen Silberionen in der Art, wie dies in anderen Fällen aus den Arbeiten WERNERS bekannt ist, Ag_2O -Moleküle einlagern können, wobei die typische Koordinationszahl 6 erreicht wird. Dann würde es verständlich, daß dieses Ag_2O ohne Einfluß auf die Ladung bleibt und ohne tiefere Soländerung entfernt werden kann. Da ein jeder ionogene Komplex 4 oder 5 Ag_2O aufnehmen könnte, so würde gerade die große Menge des von den Kolloidteilchen festgehaltenen Ag_2O eher im Sinne einer solchen Einlagerungsverbindung sprechen.

Daß die unvermeidbaren Spuren Kieselsäure, die aus dem Jenaerkolben während der stundenlangen Reduktion in der Wärme in das Sol übergehen, als ionogener Solanteil nicht in Frage kommen, wurde durch die Solerzeugung in Feinsilberkolben mit H_2 -Zuleitung durch ein Silberrohr mit voller Sicherheit nachgewiesen.

Auch eine andere Art näher studierter Silbersole zeigte in den Hauptzügen konstitutive Übereinstimmung mit den bisher betrachteten. Sie wurden aus einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak, welche die Ionen AgCl_2^- , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ enthält, durch Reduktion mit Hydrazinhydrat gewonnen. Auch hier wird eine Anzahl von Silberatomen durch einen negativen Silberkomplex, der in diesem Falle Chlor enthält, lösungsstabil gemacht, und auch diese Sole konnten durch Dialyse in Acidoide übergeführt werden. Die aus ihnen mit Barium niedergeschlagenen Gele geben gewaschen das Barium ebenso vollständig ab wie die Goldgele. Aber soviel können wir auf Grund unserer Beobachtun-

gen heute schon mit Sicherheit sagen, daß dieses Verhalten auf eine sekundäre Veränderung im Gel zurückzuführen ist.

V.

Durch die Möglichkeit, Edelmetallsole großer Reinheit herzustellen und in Sole mit H-Ionen, in Acidoide überzuführen, gelangen wir mittels H-Messung zur Kenntnis der Konzentration der Gegenionen und damit der negativen Kolloidladungen selbst. Wir wissen weiter aus der Übereinstimmung der Werte der dazu benutzten verschiedenen Verfahren, daß hier praktisch sämtliche reaktionsfähigen ionogenen Komplexe auch freie H-Ionen dissoziieren, also an der Teilchenoberfläche gelegen sind. Sie bilden die Hülle um einen Kern von Metallatomen, deren normale Raumbitterstruktur das Röntgenogramm anzeigt.

Wir können zunächst aus den Analysendaten und den H-Ionenkonzentrationen die von einer Ladung getragene Atomzahl bestimmen. Sie schwankte bei unseren Goldsolen um 25–30 Goldatome, bei den Silbersolen zwischen 10–30 Silberatomen. Wir können ferner die Teilchengröße dieser schönen und gleichteiligen Sole aus Zählungen im Ultramikroskop entnehmen. Sie ermittelte sich bei unserem reinsten Goldsol, wie üblich als Würfelkante gerechnet, mit 27 $\mu\mu$. Aus den röntgenographischen Untersuchungen SCHERRERS geht hervor, daß ein Goldteilchen von der linearen Ausdehnung 1,86 $\mu\mu$ aus 95 Elementarbereichen zu 4 Atomen, also aus 380 Atomen besteht. Ein Teilchen von den in unserem Falle ermittelten Dimensionen muß also 144000 Atome enthalten oder, da hier auf 25 Goldatome eine Ladung entfällt, 57000 negative Ladungen tragen. Wir können ferner aus den Elementarbereichen einer Kante berechnen, wie viel Goldatome sich auf der Oberfläche eines solchen Kolloidteilchen befinden müssen und kommen zu einem Werte von etwas über 76000 Atomen. Aus dieser in den Größenordnungen genügend sicheren Berechnung ergibt sich, daß die in der Oberfläche des Solteilchens befindlichen Goldatome weitaus an Zahl hinreichen, um die ionogenen Auratkomplexe zu tragen. Die anfangs überraschend wirkende große Ladungszahl eines Teilchens erscheint bei genauerer Betrachtung als eine unerläßliche Bedingung der Kolloidstabilität und der großen Beweglichkeit der Teilchen im elektrischen Felde, die nahe an die Größenordnung von Ionenbeweglichkeiten heranreicht. Ähnlich konnten für einige Silbersole mit kleineren Teilchen deren lineare Dimensionen zwischen 15 und 16 $\mu\mu$ ultramikroskopisch bestimmt werden, Ladungszahlen von 8–10000 Ladungen pro Kolloidteilchen ermittelt werden und auch hier zeigte es sich, daß die Oberfläche der Teilchen praktisch vollständig mit den aufladenden Komplexen bedeckt ist, eine Tatsache, die für das chemische und physikalische Verhalten der Edelmetallsole von Wichtigkeit sein muß.

Während die bisherige Auffassung eine andere Variationsmöglichkeit als die Teilchengröße bei diesen Solen nicht zuläßt, tritt nun auch der ionogene Anteil selbst als mitbestimmend hinzu. Es scheint, daß, mindestens bei den meist üblichen Darstellungsverfahren, die Goldsole sehr wenig in ihrer Zusammensetzung variieren. Denn Ausgangsmaterial und Prinzipien der Herstellung kehren dabei mit geringen Abänderungen wieder. Damit möchten wir es in Zusammenhang bringen, daß nur in seltenen, bisher nach den Prinzipien der Solkonstitutionsermittlung nicht untersuchten Fällen auffällige Abweichungen der *Solfärbung* auftreten. Wir sind insbesondere mit ZSIGMONDY der Ansicht, daß der bekannte Umschlag des Goldsols von Rot in Blau wobei an Stelle der grünen braune Ultramikronen treten, nicht von einer Änderung der Teilchengröße bestimmt ist. Bei kolloidem Silber, das außerordentlich prächtige ultramikroskopische Bilder liefert, kommen auch bei nahezu gleicher Teilchengröße die größten Farbvariationen vor, die anscheinend mit Variationen der Teilchenhülle in Verbindung stehen. Hier ergibt sich durch den Wechsel des ionogenen Komplexes z. B. in bezug auf den Schwefelgehalt und die Möglichkeit von Einlagerungsverbindungen aller Art eine außerordentliche chemische Mannigfaltigkeit und Abstufung der Schichtdicke, die wohl für die Färbung nicht gleichgültig sein dürfte. Es soll jedoch in dieser Frage hier nicht über den speziellen Fall hinausgegangen werden, zumal dies bei anderer Gelegenheit aus Anlaß besonderer Versuche nachgeholt wird.

VI.

Bei allen bisherigen Erörterungen ist stillschweigend eine Annahme eingeführt worden, die indessen noch einer näheren Prüfung bedarf, nämlich die Voraussetzung, daß unsere Kolloide als Elektrolyte von recht hoher Verdünnung angesehen werden können und daß hier die Iontheorie in der gleichen Form wie bei diesen angewendet werden kann. Insbesondere gilt dies für die Berechnungsweise der Gesamtleitfähigkeit aus den einzelnen Ionenbeweglichkeiten und die Verwendung der Ergebnisse potentiometrischer Messungen. Denn die Vorstellung, daß einem Kolloidteilchen eine außerordentliche große Zahl von Gegenionen zugehört, führt dazu, diese Ionen nicht mehr in der ganzen Flüssigkeit gleichmäßig verteilt, sondern in größter Dichte um die Kolloidteilchen angeordnet zu denken. Und damit erhebt sich die Frage, ob ein solcher Unterschied in der Ionenverteilung, der zu einer gruppenweisen Zusammenfassung derselben führt, auch Verschiedenheiten gegenüber dem Falle hervortreten läßt, in welchem alle Ionen sozusagen als gleichmäßig verteilte Punktladungen, wie etwa bei einem idealen stark verdünnten binären Elektrolyten gedacht werden können. Es scheint nun, daß, wenigstens in bezug auf Leitfähigkeit und elektromotorische Wirkung, ein etwa vorhandener Unter-

schied in die Grenzen unserer Versuchsgenauigkeit fällt. Denn die auf verschiedenste Weise bestimmten und berechneten H-Ionen in Solen zeigten eine für unsere Zwecke befriedigende Übereinstimmung, wie dies z. B. aus der Tabelle 8 der Silberionenmessungen hervorgeht.

Immerhin könnte man hier die Einwendung erheben, daß es in den untersuchten Beispielen nicht möglich war, die H-Ionen im Sol selbst potentiometrisch zu messen, sondern wegen Vergiftung der Elektroden nur im Flockungsfiltrat. Wir haben deshalb ein acidoides Sol untersucht, dessen Teilchen keinerlei Giftwirkung auf die Gaselektrode ausüben können. Es ist dies das *Mastixsol*. Dasselbe wird durch Auflösung von Mastixharz in kaltem Alkohol hergestellt, der die verschiedenen nicht wasserlöslichen Mastixinsäuren aufnimmt, die beim Eintragen der klaren alkoholischen Lösung in Wasser in einem Verhältnis, daß ein ca. 22proz. Alkohol resultiert, ein zunächst stabiles, schwachmilchiges Sol bilden. Dieses hat zugleich den Vorzug, von Haus aus elektrolytfrei herstellbar zu sein. Nach seinen Bestandteilen war ein Acidoid zu erwarten und das läßt sich nicht nur durch die Leitfähigkeitstimation, sondern auch durch direkte potentiometrische Bestimmung des Sols leicht erweisen.

Allein die in der üblichen Weise erfolgte Berechnung der Leitfähigkeit aus der gemessenen H-Ionenkonzentration ergab viel zu große Werte gegenüber der im Versuche gefundenen Leitfähigkeit. Um diese Werte zur Übereinstimmung zu bringen, mußte man für unser Sol statt der bekannten hohen H-Ionenbeweglichkeit 350 nur eine solche von 176 r. O. einsetzen. Nun wissen wir, daß nach den neueren Anschauungen, die auf ARRHENIUS und DANNEEL zurückgehen, die hohe Wanderungsgeschwindigkeit der H-Ionen nur eine scheinbare ist, dadurch bedingt, daß die H-Ionen auf ihrem Wege Wassermoleküle treffen, mit denen sie sich vereinigen, während andere H-Ionen von den Molekülen abgegeben werden. Die Berechnung lehrt, daß diese Wegverkürzung um die Moleküldurchmesser zur Erklärung der abnorm hohen Beweglichkeit der H-Ionen ausreicht. Wenn nun an Stelle der Wassermoleküle eine merkliche Menge Alkoholmoleküle treten, dann wird auch die H-Ionenbeweglichkeit entsprechend kleiner erscheinen. In der Tat zeigten fortlaufende Messungen an hochverdünnter Schwefelsäure, daß wohl die potentiometrische H-Ionenbestimmung vom wechselnden Alkoholgehalt unbeeinflusst bleibt, daß hingegen die Leitfähigkeit mit steigendem Alkoholgehalt absinkt und bei der im Sol vorhandenen Alkoholkonzentration, in der gleichen Weise berechnet, für das H-Ion ebenfalls eine Beweglichkeit von 176 ergibt. Es findet sich also selbst unter so verwickelten Verhältnissen die Übereinstimmung im ionischen Verhalten eines Sols und eines typischen Elektrolyten wieder.

Man kann jedoch, wie sich schließlich gezeigt hat, das Mastixsol durch genügendes Kochen unter

Verjagen des Alkohols in ein eine Zeitlang stabiles Hydrosol umwandeln und in der Tat führt hier die potentiometrische H-Ionenbestimmung zusammengehalten mit der elektrischen Leitfähigkeit zum Beweglichkeitswert des H-Ions im wässrigen Medium.

Während wir also innerhalb unserer Versuchsgenauigkeit Leitfähigkeit und Potentiometrie von Solen ebenso wie in den Lösungen eines verdünnten Elektrolyten behandeln können, muß jedoch das Gleiche durchaus nicht für alle übrigen Beziehungen gelten. So wird die Frage erst zu prüfen sein, ob nicht beim osmotischen Druck die eigenartige Ionenverteilung im Sol sich dahin geltend macht, daß hier die Kolloidteilchen mit ihren Gegenionen mehr oder weniger als ein Ganzes wirken, daß also die Ionisation wenig oder gar nicht im osmotischen Druck zum Ausdruck kommt. In diesem Sinne würden einige, allerdings spärliche Angaben in der Literatur sprechen, nach denen Bestimmungen der Teilchengröße eines Goldsols aus dem osmotischen Druck einerseits und aus dem Röntgenogramm andererseits befriedigend übereinstimmen (SCHERRER), während die Beteiligung der Ionen am osmotischen Druck die aus diesem erschlossene Teilchenzahl auf mehr als das 1000fache des experimentell bestimmten Wertes erhöhen müßte. In der gleichen Art sind auch Beobachtungen am Institute mit Herrn Privatdozent Dr. SCHWARZACHER an hochgereinigten Hämoglobininlösungen zu verwerten, deren nachweisbare Dissoziation von 33% im osmotischen Druck überhaupt nicht zum Ausdruck kommt. Hier handelt es sich um ein für die Kolloidchemie außerordentlich wichtiges Problem¹⁾, in welchem offenbar zutage tritt, daß unsere elektrischen Meßverfahren zugleich die ent-

¹⁾ Vor allem wird es eines Umbaues der wichtigen Donnan'schen Theorie der Membrangleichgewichte von Kolloidelektrolyten bedürfen, welche in ihrer gegenwärtigen Fassung die Gültigkeit der van t'Hoff'schen Theorie für die Ionen in verdünnten Lösungen einschließt, eine Voraussetzung, die eben für unsere Gegenionen der Kolloidteilchen nicht zutrifft. J. G. DONNAN hat übrigens selbst i. J. 1911 am Kongorot die Beobachtung gemacht, daß dessen Dissoziation bei der Messung des osmotischen Druckes nicht angezeigt wird. Gänzlich enturzelt wird die auf falschen Fiktionen beruhende Erklärung der Eigenschaften der Eiweißkörper von J. LOEB aus der Anwendung der Donnan'schen Theorie. Durch den Zusammenbruch der Loeb'schen Annahmen wird jedoch die von dem Verfasser und seinen Schülern, sowie von W. B. HARDY begründete chemische Theorie des kolloiden Verhaltens der Proteine, die ferner in B. T. ROBERTSON und insbesondere S. P. L. SÖRENSEN so hervorragende Vertreter gefunden hat, in keiner Weise berührt.

Während der Drucklegung dieser Vorträge ist eine ausgezeichnete Arbeit von EINAR HAMMARSTEN eingegangen, welche auf Grund sorgfältiger Messungen von E. und H. HAMMARSTEN zeigt, „daß der osmotische Druck der Elektrolyte bei sehr großem Verhältnis zwischen dem Volumen der Ionen derselbe ist wie für Nichtelektrolyte“.

Bezüglich der Theorie dieser Erscheinungen muß auf die neuesten Untersuchungen von N. BJERRUM sowie von P. DEBYE verwiesen werden.

gegengesetzten Ionen trennen, während dies bei den die Moleküle anzeigenden Methoden nicht der Fall ist.

Die an den Solen gemachten Erfahrungen lassen sich auch vom Standpunkte der klassischen Helmholtz'schen Theorie betrachten, welche aus der Annahme einer *elektrischen Doppelschicht* an den Grenzflächen die wichtigsten Beobachtungen über elektrischen Transport in Capillaren und Diaphragmen und über die Fortbewegung suspendierter Teilchen zu überblicken gestattet. Wir wissen es heute, daß diese Theorie insofern nur eine einseitige und formale Darstellung der Erscheinungen bietet, als sie für bestimmte Fälle, die sich auf den Einfluß der chemischen Beschaffenheit der Wand oder des Diaphragmas und den Wechsel der Ionen in der Außenschicht beziehen, keinen Raum läßt. Von G. v. HEVESY stammt nun ein solcher Versuch, die Leitfähigkeit von Solen auf Grund der Helmholtz'schen Doppelschichttheorie zu behandeln. HEVESY geht von dem Gedanken aus, daß die in nicht zu weiten Grenzen schwankende, mittlere Beweglichkeit verschiedener Ionen und von Teilchen verschiedener Größe darauf hinweise, daß dieselben bestrebt sind, sich auf ein gleiches Potential aufzuladen. Damit wäre auch die Relation zwischen Ladungszahl und Teilchengröße festgelegt und er findet daraus für größere Teilchen die Ladungszahl proportional dem Quadrate des Teilchenradius, also der Teilchenoberfläche. In der Tat zeigen seine Berechnungen für Teilchen von denjenigen Dimensionen, wie wir sie in unseren Gold- und Silbersolen bestimmt haben, auch die Größenordnungen der von uns gefundenen Ladungswerte.

Wir wissen heute den tieferen Grund dieser Übereinstimmung. Er liegt in der Bildungsweise und dem chemischen Aufbau der Kolloidteilchen, der es mit sich bringt, daß im allgemeinen deren Oberfläche praktisch vollständig mit ionogenen Komplexen bedeckt ist, denen eine Schichte von Gegenionen im äußeren Medium entspricht. Diese Anordnung deckt sich nun mit den rein physikalischen Voraussetzungen der Helmholtz'schen Theorie. Aber wir müssen uns hüten, eine zwangsläufige kausale Beziehung zwischen Teilchengröße und Ladungszahl in dem Sinne anzunehmen, als ob die letztere durch die erstere in Wirklichkeit eindeutig gegeben wäre. Im Gegenteil, es ist in unser Belieben gestellt, bei unveränderter Teilchengröße durch Eingriffe an den ionogenen Komplexen die Relation: Teilchenradius zur Ladungszahl, in gewissen, durchaus nicht engen Grenzen abzuändern. Wir wissen nun auch aus der Erfahrung, daß die äußeren Belegungen der Doppelschicht, das sind unsere Gegenionen, praktisch vollkommen an der Solleitung teilhaben und daß dieser Anteil, da es sich auch um H-Ionen handeln kann, sogar rund das Siebenfache des von den Dispersoidteilchen getragenen ausmachen kann. Mit diesen zwei, aus den neu hinzugekommenen Tatsachen sich ergebenden Einschränkungen bieten die Darlegungen G. v. HEVESY'S einen wertvollen

theoretischen Einblick in die für die elektrische Solleitfähigkeit maßgebenden Umstände.

VII.

Die hier verwendeten Vorstellungen von der Solkonstitution sind auf Versuchsergebnisse an Kolloiden mit wässrigem Dispersionsmittel gegründet und wären somit vorläufig auf *Hydrosole* zu beschränken. Manche Umstände sprechen dafür, daß ihrer Ausdehnung auf *Organosole*, auf Zerteilungen in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln, keine grundsätzlichen Bedenken entgegenstehen. Es hat sich schon am Mastixsol gezeigt, daß die mit dem Alkoholgehalt sich stetig ändernden Eigenschaften des typischen Elektrolyten in genau der gleichen Weise auch am alkoholhaltigen Sol hervortreten und dessen physikalisch-chemisches Verhalten ohne weiteres verständlich machen. Es dürften nun, wie es scheint, weiterhin die folgenden Beziehungen auch für andere Organosole gelten. Organische Lösungsmittel sind Flüssigkeiten mit viel kleinerer Dielektrizitätskonstante als das Wasser. Bekanntlich wird angenommen, daß, wie bei elektrostatischen, entgegengesetzten Ladungen überhaupt, auch bei den Ionen eines Elektrolyten mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Mediums deren wechselseitige Anziehung wächst. Darauf wird auch die geringere Ionisation in den organischen Lösungsmitteln zurückgeführt.

Nach den Vorstellungen, die WALTER KOSSEL entwickelt hat, werden wir aber in weitere Anwendung derselben auch erwarten dürfen, daß die Anziehung der entgegengesetzten Ionen, nicht nur eines und desselben, sondern auch zweier benachbarter heteropolarer Moleküle in Medien kleiner Dielektrizitätskonstanten eine verstärkte sein wird, was eine Steigerung der Assoziation der einzelnen Moleküle zu größeren Verbänden zur Folge haben muß. Ein solches Verhalten ist auch in den ausgedehnten Untersuchungen P. WALDENS an Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln festgestellt worden. Eine große Zahl assoziierter Moleküle neben einer geringeren von ionisierten in einem Teilchen vereinigt, ist aber, wie wir gesehen haben, im wesentlichen das Kriterium des kolloiden Aufbaus. Während sich jedoch, um im wässrigen Mittel diesen Ionisationsunterschied zu erzielen, im allgemeinen zweierlei Molekülgattungen, eine unlösliche und eine ionogene, im Solteilchen vereinigen müssen, erscheint es durch die starke Assoziation im organischen Mittel nicht unmöglich, daß dieselben Moleküle miteinander zu kolloiden Teilchen vereint sind und nur zu einem kleinen Teil ionisieren, daß also im Gegensatz zum *heteromolekularen* hier in gewissem Sinne ein *isomolekularer*¹⁾ Aufbau der Kolloidteilchen besteht.

1) Eine große Bedeutung dürfte in diesem Zusammenhange gewissen *Isomeren* zukommen, insbesondere werden auch in der Kolloidchemie Gleichgewichte in der Art derjenigen zwischen Pseudosäuren und echten Säuren, deren Entdeckung wir den grundlegenden Arbeiten von A. HANTZSCH verdanken, eine große Rolle

Auf diese Art wird man sich wohl die Bildung von kolloiden Solen in organischen Medien denken müssen, wie sie z. B. C. NEUBERG in Methylalkohol gewonnen hat. In solchen Medien wird die Bildung einfacher Ionen infolge der vorhandenen starken assoziierenden Kräfte überhaupt sehr zurücktreten, unter Umständen vollständig verschwinden, gegenüber der Bildung komplexer Ionen. Es werden also beiderlei Ionen durch Assoziation von neutralen Anteilen stark vergrößert sein. Wir begegnen hier als Folge der durch die kleine Dielektrizitätskonstante verstärkten elektrostatischen Feldwirkungen ähnlichen Erscheinungen, die wir bei gewissen Salzen mit höherwertigen Metallionen, z. B. dem dreiwertigen Aluminium und noch mehr dem 4 Ladungen tragenden Zirkon, hier aber als Resultat der starken elektrostatischen Felder um die Metallionen, gefunden haben. Es ist dies die Bildung von entgegengesetzten Komplexen, die im elektrischen Strome einen Metalltransport nach beiden Polen hervorruft. E. HATSCHKE und P. C. L. THORNE (London) haben jüngst an aus Nickelcarbonyl im Toluolbenzolgemisch hergestellten Nickelsolen die überraschende und unerklärte Beobachtung gemacht, daß hier eine Solwanderung nach beiden Polen stattfindet, ein Phänomen, das, wie wir glauben möchten, nunmehr viel von seinem auffälligen Charakter verliert und an analoge Erfahrungen bei Hydrosolen angeschlossen werden kann.

VIII.

Wir haben es bei der Anführung verschiedener Soltypen bisher unterlassen, gewisse *organische Kolloide* zu erwähnen, wie die kolloiden Farbstoffe, die kolloiden Kohlenhydrate und die große Klasse der Proteinkörper. Sie haben vielfach den Gegenstand spezieller Untersuchungen gebildet. Man kann die zwei erstgenannten in ihrem Aufbau den anorganischen Kolloiden ohne weiteres anreihen, indem hier Molekülaggregate von ionogenen Komplexen ihre Ladung empfangen. Dasselbe läßt sich aber auch bei den Proteinen sagen, nur ist der chemische Charakter der Verbindung der neutralen Moleküle untereinander viel stärker betont durch die anhydridartige Verkettung einer großen Zahl von Aminosäuren, von denen nur eine oder wenige ionogen sind. Daß bei diesen organischen Kolloiden die miteinander fest verbundenen neutralen Moleküle, zum Unterschied von solchen in anorganischen Hydrosolen, isoliert mehr oder weniger wasserlöslich oder lyophil sein können, daß sie, wie bei den Aminosäuren, nicht identisch, sondern nur vom gleichen Typus zu sein brauchen, das scheint uns an dem grundsätzlichen Zusammenhang aller dieser Erfahrungen nichts zu ändern. Gerade wegen der

spielen. Dies gilt nicht nur für viele bisher von diesem Standpunkte nicht betrachtete organische, kolloide Säuren, deren Salze molekulardispers sind, sondern wohl auch für anorganische, wie die Kieselsäure oder Zinnsäure, bei denen die Pseudoform den neutralen, die echte Säureform den komplexen, ionogenen Anteil beistellt.

sonst so starken Verschiedenheit der Objekte dürfte der Hinweis von Interesse sein, daß die hier vorgebrachten Vorstellungen über den Aufbau der anorganischen Kolloide ihren Ausgang von unseren Erfahrungen an Proteinkörpern genommen haben. Den gleichen Ausgangspunkt nahmen die ausgezeichneten und vielseitigen Arbeiten MAC BAINS über den kolloiden Charakter von Seifenlösungen, die den Autor für dieses Gebiet zu den unserigen in mancher Hinsicht verwandten Anschauungen führten, und wir möchten hier hinzufügen, daß neuere Erfahrungen an den Edelmetallsolen ganz unerwartete und tiefere Ähnlichkeiten mit einschlägigen Reaktionen bei Proteinen gezeigt haben.

Als das Ergebnis unserer seit dem Jahre 1916 fortgeführten Untersuchungen an anorganischen Kolloiden läßt sich wohl bezeichnen, daß es tatsächlich eine *konstitutive Gemeinsamkeit* der verschiedenen Kolloide, einen *allgemeinen Bauplan* derselben, wie wir es seinerzeit bezeichnet haben, geben dürfte.

Die bisher von einzelnen Autoren oft betonte Bedeutung von anwesenden, sog. *aktiven* Elektrolyten für die Stabilität von Kolloiden steht mit unseren Vorstellungen bestimmter aufladender ionogener Komplexe nur in einem indirekten Zusammenhang. Denn diese aktiven Elektrolyte, z. B. HCl in unserem Eisenoxydsol, H₂S im Arsentrisulfidol, sind in Wirklichkeit Produkte einer hydrolytischen Zersetzung der ionogenen Komplexe, deren Fortschreiten schließlich zur Ausflockung des Kolloides führt.

Den oft und in verschiedener Weise gebrauchten mit zahlreichen unklaren Vorstellungen von seinem morphologischen Ursprung her durchsetzten Aus-

druck *Micelle* und *Micellarionen*, dessen Gebrauch eine vorausgehende Klärungs- und Verständigungsarbeit notwendig machen würde, möchten wir ohne eine solche ablehnen und wollen nur von *Kolloidionen* und den *Gegenionen* als Bestandteilen reiner Sole sprechen. Überflüssig möchte uns heute erscheinen, auf Einwendungen einzugehen, die einer zu engen Auffassung der chemischen Verbindungen entspringen und der Bedeutung der Molekül- und Komplexverbindungen nicht Rechnung tragen, welche zur Zeit unserem Verständnis vielfach selbst näher stehen als gewisse Atomverbände im engeren Sinne.

Die hier entwickelten Anschauungen haben zum Ziele, die Kolloidchemie auf allen Gebieten inniger an die Chemie anzuschließen, ihre breite Verbindung mit der Komplexchemie auf der einen und der Krystallophysik auf der anderen Seite herzustellen. Auf ihrem Boden wird erst verständlich, daß es weder durch elektrische noch durch stärkste mechanische Zerstäubung gelingt, in reinem Wasser und Platingefäßen stabile Zerteilungen zu erzielen, sobald nur die Möglichkeit einer Mitwirkung ionogener Komplexe zuverlässig ausgeschaltet wird.

Manches, was sich unseren Darlegungen naturgemäß hätte anfügen lassen, mußte wegen des begrenzten Rahmens derselben zurückgestellt werden, noch mehr bleibt wohl der weiteren Forschung vorbehalten. Aber die im Gange befindlichen Versuche lassen die bestimmte Hoffnung zu, daß auf dem eingeschlagenen Wege noch viele tiefe und überraschende Einblicke in die chemischen Reaktionen und den Zusammenhang der Konstitution der Kolloide mit deren physikalischen Eigenschaften zu gewinnen sind.

Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten.

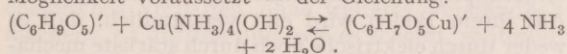
Die **Konstitution der Cellulose**, des Hauptbestandteils der Membran aller Pflanzenzellen und namentlich der pflanzlichen Faserstoffe, hat sich den jahrzehntelangen Bemühungen der organisch-chemischen Forschung noch immer nicht ganz entschleierte. Zwar kennt man längst die elementare Zusammensetzung, die der Formel C₆H₁₀O₅ entspricht, und auch die Möglichkeit, daß noch eine kleine Menge Wasser als konstitutiver Bestandteil diese Formel erweitert, ist unwahrscheinlich geworden, seit die Röntgenographie die mikrokristalline Struktur und den Symmetriegrad der Cellulose aufgedeckt hat. Was aber noch unbestimmt bleibt, ist zweierlei: Einmal die Molekulargröße, d. h. die Zahl der Gruppen C₆H₁₀O₅, deren Vereinigung eine „Molekel“ Cellulose bildet, und sodann die Bindungsart der Atome in der Molekel, also das, was der organische Chemiker die Struktur der Molekel nennt. Freilich ist in beiden Beziehungen die Fragestellung recht problematisch. Der Begriff der Molekel als des kleinsten sich selbständig fortbewegenden Teilchens eines Stoffes hat eigentlich nur Bedeutung für den gasförmigen und flüssigen Zustand; für beide ist die Cellulose an sich nicht überführbar, und von den wenigen Lösungsmitteln für Cellulose ist es unsicher, wieviel sie beim Lösungsvorgang gleichzeitig chemisch eingreifen. Im kristallisierten Zustande, für den die selbständige Fortbewegung der kleinsten Teilchen wegfällt und die einzelnen Atome oder Atom-

gruppen durch die Gitterkräfte zusammengehalten werden, ist auf physikalischem Wege feststellbar nur der „Elementarkörper“, d. h. die kleinste geometrische Einheit, durch deren Parallelverschiebung der Krystall sich gedanklich aufbauen läßt und die daher auch schon die physikalischen und chemischen Eigenschaften des ganzen Stoffes aufweisen sollte, für Cellulose nach der Röntgenanalyse wahrscheinlich (C₆H₁₀O₅)₄. Es wäre denkbar, daß auch schon ein Bruchteil des Elementarkörpers in *chemischen* Eigenschaften mit diesem übereinstimmt, aber das wird immer schwerer zu beweisen sein, wenn sich der Stoff, wie die Cellulose, nicht schmelzen oder verdampfen läßt: in diesem Falle bleibt also die Größe der „Molekel“ schon begrifflich unbestimmt. Was aber die Bindungsart innerhalb der Cellulosemolekel betrifft, so steht die Struktur und stereochemische Konfiguration innerhalb einer C₆H₁₀O₅-Gruppe fest — es ist diejenige eines d-Glucoseanhydrids, wobei nur die Stelle des Wasseraustritts noch unsicher bleibt —, und es handelt sich nur um die Art, wie die einzelnen C₆H₁₀O₅-Gruppen verkettet sind, ob durch „Hauptvalenzen“ (Polymerisation) oder „Nebenvalenzen“ (Assoziation, Aggregation). Bedenkt man nun, daß wir von dem Wesen der Valenzkräfte und von dem Unterschied zwischen Hauptvalenzen und Nebenvalenzen wie auch zwischen Nebenvalenzen und Gitterkräften uns noch kein anschauliches oder gar mathematisch fixierbares Bild machen können, so erscheint

auch hier die Fragestellung unscharf, und man wird weitere Aufklärung kaum in Form exakter Beweisführung, sondern einstweilen nur durch mehr oder weniger überzeugende Analogieschlüsse erwarten dürfen, wie sie in der organischen Chemie so vielfach zu den schönsten Erfolgen geführt haben.

In dieser Richtung bewegen sich auch die mehrjährigen Arbeiten von KURT HESS und seinen Mitarbeitern, der neuerdings zu bemerkenswerten Schlußfolgerungen über das Wesen der Cellulose gelangt ist¹⁾.

Unter den von ihm eingeschlagenen Wegen ist der wichtigste die Untersuchung der Lösungen von Cellulose in Kupferamminhydroxydlösung. Die Cellulose bildet darin mit dem Kupfer einen anionischen Komplex, aber nicht vollständig, sondern nur bis zu einem Gleichgewichtszustand, der sich einfacher gestaltet, wenn man der Lösung noch Alkali hinzufügt. Er entspricht dann — wenn man zunächst die einfachste Möglichkeit voraussetzt — der Gleichung:



Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen benutzten die Verfasser die Eigenschaft der Cellulose, in alkalischer Lösung an sich das polarisierte Licht nur sehr schwach zu drehen, während die optische Aktivität durch die Komplexbildung mit dem Schwermetall außerordentlich gesteigert wird. Das Drehungsvermögen kann also als Maß für die Konzentration des Kupfer-Cellulose-Komplexes benutzt und danach auch die Konzentration der unverbunden gebliebenen Anteile der beiden Komponenten berechnet werden. Die vom Massenwirkungsgesetz geforderte Beziehung zwischen diesen Konzentrationen erlaubt dann, zwischen der obigen einfachen Formulierung des Gleichgewichts und den zahlreichen anderen Möglichkeiten — höheres Molekulargewicht des gelösten Celluloseanions, anderes Verhältnis zwischen Cu und C₆ im Komplex — zu entscheiden. Allerdings müssen dabei einige Voraussetzungen gemacht werden, die sich nur durch Wahrscheinlichkeitsgründe beweisen lassen, namentlich diejenige, daß in der Lösung nur ein einziger Kupfer-Cellulose-Komplex vorhanden ist. Da zunächst weder die Formel dieses Komplexes noch die des Celluloseanions noch das spezifische Drehungsvermögen des Kupfer-Cellulose-Komplexes bekannt sind, gestaltet sich die Rechnung etwas verwickelt. Immerhin gelingt es den Verfassern, aus ihren bei wechselndem Kupfer- und Cellulosegehalt angestellten Messungsreihen, die scharfe und gut reproduzierbare Drehwerte ergaben (als Licht wurde die blaue Quecksilberlinie benutzt), die Folgerung wahrscheinlich zu machen, daß die Komplexbildung sich tatsächlich nach obigem einfachen Schema vollzieht, die Cellulose also in der ammoniakalischen Kupferlösung als einfache C₆-Gruppe sich löst.

Da nun die Auflösung der Cellulose und die Einstellung des Gleichgewichts sehr rasch verlaufen, und da andererseits aus dieser Lösung durch Ansäuern ein Stoff ausfällt, der sich in seinen Eigenschaften, auch in der mikrokristallinen Struktur und im Röntgenbilde, nicht wesentlich von der ursprünglichen Cellulose unterscheidet, so folgert HESS, daß der Lösungsvorgang von keinem hydrolytischen oder sonstigen tieferen Eingriff begleitet ist, und daß somit auch in der festen Cellulose die Gruppe C₆H₁₀O₅ die eigentliche strukturchemische Einheit darstellt, die nicht weiter polymerisiert, sondern nur in lockerer Bindung zu größeren Komplexen asso-

ziiert ist: *Cellulose ist nach HESS in strukturchemischem Sinne ein Glucoseanhydrid*, dessen besondere Eigenschaften, namentlich die Unlöslichkeit, sich durch die starke Neigung zur Assoziation erklären. Das von anderen Autoren als wesentlichster Baustein der Cellulose angeschene Anhydrid der Cellobiose C₁₂H₂₀O₁₀ wäre danach nicht ein Abbauprodukt der Cellulose, sondern eher ein Aufbauprodukt.

In gewissem Sinne eine Stütze für diese Auffassung bilden andere Untersuchungsreihen der Verfasser, aus denen sich u. a. ergab, daß das Verseifungsprodukt von Triacetylcellulose mit der natürlichen Cellulose und mit der aus der Kupferlösung wieder ausgefallenen Cellulose übereinstimmende Eigenschaften aufweist; besonders beweisend dafür sind die Gleichgewichte der verschiedenen Präparate in der Kupferlösung, aus denen sich die gleichen Drehwerts- und Massenwirkungskonstanten berechnen. Auch die Ausmessung der Röntgenogramme steht der Identität nicht entgegen.

Freilich zeigen die Substitutionsderivate der Cellulose — Acetate, Alkyläther — bei Gefrierpunktmessungen ihrer Lösungen je nach der Art der Präparate, aber auch mit wechselnder Konzentration der Lösungen wechselnde Molekulargewichte, und ferner je nach der Art ihrer Herstellung sehr verschiedene Löslichkeitseigenschaften. Merkwürdig ist es nun, daß diese verschiedene Löslichkeit sich von den Derivaten auf die daraus regenerierten Cellulosen überträgt, trotzdem diese anscheinend im strukturchemischen und kristallinischen Bau identisch sind. HESS versucht die Unterschiede, z. B. der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Cellulosetriacetate, durch verschiedenen „Aggregations“-Grad der gleichen strukturellen und kristallographischen Einheiten zu erklären, der auch bei der Verseifung zu Cellulose erhalten bleiben soll. Dem steht aber entgegen, daß die verschiedenen Cellulosepräparate in Kupferlösung zu übereinstimmenden Gleichgewichten mit den gleichen Konstanten führen, obwohl sie nach der Ausfällung aus diesen Lösungen wieder die alten Löslichkeitsunterschiede zeigen. Daß, wie HESS andeutet, irgendwie assoziierte oder aggregierte Molekeln das chemische Gleichgewicht mit der Massenwirkung einfacher, nicht assoziierter Molekeln beeinflussen könnten, erscheint für den Physikochemiker eine unzulässige Annahme. Hier bleibt also noch ein Widerspruch, dessen Aufklärung weiterer Forschung vorbehalten bleiben muß, wie sie durch die interessanten Ergebnisse dieser Arbeit zweifellos bei ihrem Autor wie auch bei anderen Celluloseforschern angeregt werden wird. FR. AU.

Methode zum Nachweis des Anregungszustandes von Atomen. (HERMANN SENFTLEBEN, Bericht in der Sitzung der Ges. zur Beförd. der ges. Naturw. zu Marburg vom 19. März 1924.) Bringt man in einem Gemisch von mehreren Gasen eine der Komponenten desselben durch äußere Energiezufuhr in einen angeregten Zustand, so kann diese Anregungsenergie, wie aus den Untersuchungen von FRANCK und seinen Mitarbeitern hervorgeht, durch Stöße zweiter Art auf die andern Komponenten übertragen und zur Anregung resp., wenn diese Gase mehratomig sind und die Energie ausreicht, zur Dissoziation derselben verwandt werden. Nun ist die Änderung des Dissoziationszustandes eines Gases mit einer Änderung des Wärmeleitvermögens desselben verbunden, welches sich nach einer elektrischen Methode (SCHLEIERMACHER) in relativ einfacher Weise und mit großer Genauigkeit messen läßt.

Wird als dissoziierendes Gas Wasserstoff und als primär anzuregender Dampf Quecksilberdampf be-

¹⁾ Über Cellulose. VIII. Mitteilung. Von KURT HESS, WILHELM WELTZEN und ERNST MESSNER. Ann. d. Chem. 435, 1—144. 1923.

nutzt, so ruft die Bestrahlung eines solchen Gemisches mit ultraviolettem Licht einen großen, scharf einsetzenden Effekt hervor, der in einer beträchtlichen Zunahme des Wärmeleitvermögens des Gasgemisches besteht. Dieser Effekt und damit das Eintreten einer Dissoziation kann nach der erwähnten Methode sehr scharf vermittels elektrischer Messungen nachgewiesen werden. Daß es sich hier um eine Energieübertragung vom Quecksilberdampf auf den Wasserstoff handelt, ist dadurch bewiesen, daß die Änderung des Wärmeleitvermögens völlig verschwindet, wenn der Quecksilberdampf mit flüssiger Luft ausgefroren wird. Ist ein mit Quecksilberdampf gefülltes Absorptionsrohr zwischen Lichtquelle und Meßgefäß eingeschaltet, so ist kein Effekt festzustellen; dieser tritt aber sofort auf, sobald der Quecksilberdampf durch Ausfrieren aus dem Absorptionsrohr beseitigt wird. Da dieser Dampf nur die Resonanzlinien 1849 Å. E. und 2537 Å. E. absorbiert, die erstere Linie aber wegen der Dicke der benutzten Quarzplatten nicht wirksam sein konnte, so ist durch diesen Versuch gezeigt, daß die Linie 2537 Å. E. den beobachteten Effekt hervorruft. Dies läßt sich auch direkt durch Untersuchungen in spektralzerlegtem Licht beweisen, indem die Änderung des Wärmeleitvermögens plötzlich einsetzt, wenn Licht der Wellenlänge 2537 Å. E. auf das Gasgemisch auffällt. Wird der Wasserstoff durch nicht dissoziierbare Gase (Edelgase) ersetzt, so tritt keine Änderung des Wärmeleitvermögens auf; es ist aber eine gewisse Erwärmung des Gases nachweisbar, die wohl in der Umwandlung der Resonanzenergie des Quecksilberdampfes in Translationsenergie der angestoßenen Atome ihre Ursache hat.

Der beobachtete Effekt erlaubt also, das Auftreten von Anregungszuständen eines Dampfes scharf nachzuweisen, indem man den Dampf mit einem dissoziierbaren Gase mischt und die Änderungen des Wärmeleitvermögens desselben beobachtet. Umgekehrt angewandt ergibt der Effekt eine aussichtsreiche Methode zur Bestimmung der Dissoziationswärmen mehratomiger Gase. Man schließt die Werte für die Dissoziationswärmen zwischen bekannte Anregungsstufen ein und überbrückt eventuelle zu große Sprünge zwischen diesen Stufen durch Zusatz von Translationsenergie vermittels Temperaturerhöhung. Auch zur Beantwortung verschiedener anderer Fragen bezüglich des Energieumsatzes bei Stößen zweiter Art bietet die angegebene Methode gute Verwendungsmöglichkeit. Versuche nach verschiedenen Richtungen hin sind im Gange.

HERMANN SENFTLEBEN.

Eine Bestimmung von $\frac{e}{m}$ aus Messungen des Zeeman-Effektes. Zur Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons wird im allgemeinen die Methode der Ablenkung im magnetischen Felde benutzt. Diese zu einer Präzisionsbestimmung auszuarbeiten, macht bekanntlich erhebliche Schwierigkeiten. Dagegen ergab sich aus BOHR'S Theorie des H-Atoms und He⁺-Ions unter Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes eine Abhängigkeit der Rydberg-Konstante vom Atomgewicht, aus der sich die spezifische Ladung berechnen läßt. Dieser Weg wurde von PASCHEN beschritten; die genaue Durchrechnung von FLAMM ergab den Wert $\frac{e}{m} = 1,7686 \cdot 10^{17} \pm 0,0029$, der bis jetzt als der zuverlässigste gegolten hat. Im Astrophys. Journ. 58, 149. 1923 veröffentlicht nun H. D. BABCOCK eine Arbeit, die eine Neubestimmung von $\frac{e}{m}$ aus dem Zeeman-Effekt

enthält. Daß man aus dem Zeeman-Effekt $\frac{e}{m}$ bestimmen kann, folgte schon aus H. A. LORENTZ' Theorie des Zeeman-Effektes. Bekanntlich ist die Frequenzdifferenz der Aufspaltung des normalen Zeeman-Triplets

$$\Delta \nu = \frac{e}{m} \frac{H}{4 \pi c}$$

(H = magn. Feldstärke, c = Lichtgeschwindigkeit). Die Schwierigkeit, diese Beziehung zu einer Präzisions-

bestimmung von $\frac{e}{m}$ zu benutzen, liegt in dem kleinen

Betrag der Aufspaltung und in der Notwendigkeit, die Feldstärke H sehr genau zu messen. Der Umstand, dem trotzdem das Gelingen des Versuches zu verdanken ist, besteht in der Möglichkeit, die Zahl der Messungen zu häufen, die Aufspaltungen auf einer größeren Zahl von Platten an zahlreichen Linien zu messen und aus vielen Einzelwerten das Mittel zu bilden. BABCOCK

bestimmt für 49 verschiedene Platten $\frac{e}{m}$, wobei 40

Linien des Chromspektrums aus dem blauen Spektralgebiet und 76 andere Linien von Chrom, Titan, Zink und Barium benutzt werden. Diese Linien haben im allgemeinen natürlich einen anomalen Zeeman-Effekt; die Aufspaltungen sind also rationale Bruchteile der normalen Aufspaltung. Die Aufspaltungsfaktoren werden aus umfangreichen Studien des Zeeman-Effektes entnommen. Es werden vor allem solche Linien benutzt, deren Aufspaltungsfaktoren kleine Nenner haben. Besonders günstig aber sind Linien mit vielen Komponenten, weil jede derselben einen Wert für die Aufspaltung $\Delta \nu$ gibt. Besondere Sorgfalt wird auf die Messung der Feldstärke verwendet, die mit Probespule und ballistischem Galvanometer erfolgt. Als Resultat der Arbeit ergibt sich der Wert der spezifischen Ladung

$$\frac{e}{m} = 1,761 \cdot 10^{17}$$

mit einem durch sorgfältige Abschätzung aller Fehlerquellen berechneten wahrscheinlichen Fehler von 1 Einheit auf 1800. Die tatsächliche Unsicherheit dieses Wertes schätzt der Verf. auf 2 bis 3 Einheiten auf 1800. Der Wert weicht, wie man sieht, von dem von FLAMM berechneten um einen Betrag ab, der die Fehlergrenze des letzteren übersteigt. BABCOCK sieht eine Bestätigung für die Richtigkeit seines Wertes darin, daß sich aus ihm, wie BIRGE gezeigt hat, für die Plancksche Konstante der Wert $h = 6,556 \cdot 10^{-27}$ ergibt, während BIRGE als wahrscheinlichsten Wert aus 7 anderen, verschiedenen Methoden $h = 6,557 \cdot 10^{-27}$ findet. W. GROTRIAN.

Röntgenanalyse von Flüssigkeitsgemischen. Bekanntlich hat DEBYE bei der Durchleuchtung des Benzols mit monochromatischem Licht einen Diffraktionsring erhalten, den er ursprünglich auf die Wechselwirkung der Atome im Benzolmolekül, später jedoch als ähnliche Effekte auch bei anderen Flüssigkeiten gefunden wurden, auf die Wechselwirkung zwischen Molekülen zurückgeführt hat. Inzwischen haben sich verschiedene Forscher für die eine oder andere Alternative ausgesprochen. In einer kürzlich erschienenen vorläufigen Mitteilung untersucht R. WYCKOFF¹⁾ zur Klärung dieser Frage Flüssigkeitsgemische von Benzol und Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstofftetrachlorid und Jodmethylen, und Glycerin und Wasser in Mischungen von 50 Vol.-%. Die photometrischen Absorptionskurven der Mischungen sind im Rahmen der (vorläufig

¹⁾ Am. Journ. of Science Vol. V, Juni 1923, S. 455.

nicht sehr erheblichen) Messungsgenauigkeit Superpositionen aus den Kurven der Komponenten. Bei konzentrierten wässrigen Lösungen von Chlorkalium und Eisenammoniakalaun findet sich nur die Absorptionskurve des Wassers mit etwas veränderter Intensität.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die Ursache der beobachteten Diffraktionsringe nicht zwischen den Molekülen, sondern innerhalb der einfachen oder assoziierten Moleküle liegt. Eine Bestätigung dieser Folgerung findet WYCKOFF in der Tatsache, daß nach seinen Versuchen das flüssige Quecksilber — eine sicher einatomige Flüssigkeit — keine Diffraktionsringe gibt. Amorphe Stoffe geben bekanntlich dieselben Ringe wie die Flüssigkeiten. Von allen festen und flüssigen Stoffen geben nur Quecksilber und auffallender Weise das Kalium bei gewöhnlicher Temperatur weder Flüssigkeitsringe noch Kristallinterferenzen.

G. MASING.

Magnetische Temperaturmessung beim Härten von Stahl. Bekanntlich verliert das Eisen seine Magnetisierbarkeit bei ca. 770° . Bei Kohlenstoffstählen sinkt diese Temperatur bis auf ca. 715° . Die Umwandlung $\alpha-\gamma$ liegt bei diesen Stählen bei $715-800^{\circ}$. Die Nähe der beiden Temperaturgrenzen ermöglicht es, den Verlust der Magnetisierbarkeit als Kriterium für die Erreichung der zur Härtung erforderlichen Temperatur (oberhalb der Umwandlung $\alpha-\gamma$) zu benutzen. Dieses Verfahren hat bereits eine gewisse technische Bedeutung gewonnen (Verfahren von LORENTZ), weil es der sonst üblichen Temperaturmessung des Ofens oder der Erhitzungsflüssigkeit gegenüber den großen Vorteil hat, die Erreichung der notwendigen Temperatur im *Stahlstück selbst* mit Sicherheit anzuzeigen, während eine Temperaturmessung des Bades niemals die Gewähr bietet, daß das Stück in allen seinen Teilen tatsächlich bereits die vorgeschriebene Temperatur erreicht hat. Auch ergibt sich die Möglichkeit, für Spezialstähle, deren Umwandlungstemperaturen andere als bei Kohlenstoffstählen sind, ohne Vorversuch gleich die richtige Temperatur zu treffen.

Hier findet das magnetische Verfahren jedoch alsbald seine Grenzen, worauf H. SCOTT¹⁾ hinweist, weil in manchen Stahlsorten, und zwar in erster Linie in Silicium- und Chromstählen, die Temperaturen der magnetischen und der $\alpha-\gamma$ Umwandlung weit auseinander liegen (bis auf mehrere Hundert Grad). Die Feststellung der Temperatur der magnetischen Umwandlung nützt also nichts für die Feststellung der erforderlichen Härtungstemperatur.

Bedauerlicherweise versagt bei den Spezialstählen auch das andere naheliegende Verfahren, den thermischen Effekt bei der Erhitzung eines Stückes direkt zu verfolgen, da bei diesen die Umwandlungen mit starken Verzögerungen und sehr undeutlich auftreten. Eine sichere Methode würde die Ausdehnungsmessung ergeben, da die $\alpha-\gamma$ Umwandlung bekanntlich mit einer erheblichen Volumenänderung verknüpft ist. Die Anwendung dieser Methode in der Technik ist wegen der großen technischen Schwierigkeiten wohl ausgeschlossen. Bei den Spezialstählen, bei welchen die Einhaltung der richtigen Härtungstemperatur besonders wichtig und schwierig ist, versagen also alle direkten Methoden der Temperaturmessung und man ist auf die indirekte Methode der Temperaturmessung im Ofen angewiesen.

G. MASING.

¹⁾ Chem. and Metall. Eng. 1923, S. 212.

Annual Report of the Director of the Department of Terrestrial Magnetism. (Yearbook of the Carnegie Institution of Washington Nr. 21, 1922. 266 S.) Die erdmagnetische Vermessung der Weltmeere, eines der Hauptziele des Carnegie-Instituts, konnte nach 17 jähriger Tätigkeit mit dem Jahre 1921 als vorläufig abgeschlossen angesehen werden. Im Berichtsjahr war daher die Arbeit der verfügbaren Beobachter auf Messungen zu Lande gerichtet, namentlich zum Zweck einer genaueren Erforschung der Säkularvariationen, die einen komplizierteren Charakter haben, als man zeitweise glaubte. — Im Zusammenhang mit den elektrischen Vertikalströmen in der Erdatmosphäre, die L. A. BAUER indirekt aus der geographischen Verteilung der erdmagnetischen Kraft erschlossen hatte, wurden Messungen der bisher nur wenig systematisch erforschten Ströme in der Erdoberfläche in Angriff genommen, und zwar zunächst am Watheroo-Observatorium (West-Australien). Gemessen wird das horizontale Spannungsgefälle in der Erdrinde, woraus sich unter Annahmen über die Leitfähigkeit des Erdbodens die Stromstärke ergibt. Eine vorbereitende Bearbeitung der längsten verfügbaren Reihe von Erdstrommessungen (am Ebro-Observatorium zu Tortosa, 1910—1921) durch L. A. BAUER zeigt, daß der resultierende Erdstrom in Tortosa ziemlich genau vom magnetischen Nordpol der Erde gegen Süd-Süd-Ost gerichtet ist. Der gemessene Spannungsabfall (etwa 0,2 Volt/km im Mittel; bis zu 1 Volt/km bei elektrischen Störungen) läßt auf eine Stromstärke von $\frac{1}{30}$ Ampere pro qkm schließen; die oben erwähnten Vertikalströme sind etwa von derselben Größenordnung, während die luftelektrisch gemessenen Vertikalströme 10 000 mal schwächer sind. — Das magnetische Erdfeld und seine Änderungen steht zum Erdstrom nicht im Verhältnis von Ursache und Wirkung, wie kaum anders zu erwarten, da die erdmagnetischen Variationen zum größten Teil Ströme in den über 100 km hohen Atmosphärenschichten bedingt sind. Dagegen besteht insofern ein Zusammenhang zwischen Erdstrom, Erdmagnetismus, luftelektrischem Potentialgefälle und Polarlichthäufigkeit, als alle diese Erscheinungen sowohl in ihrem jährlichen Gang (Extreme zu den Äquinoktien) wie in ihren Änderungen während der 11 jährigen Sonnenfleckenperiode einander auffallend ähnlich sind. — Die langjährigen Versuche von S. J. BARNETT über Magnetisierung durch Rotation, die den Versuchen von EINSTEIN und DE HAAS über Drehimpulse beim Ummagnetisieren entsprechen, führen zu folgendem Resultat: „Die Rotation eines ferromagnetischen Körpers ist, bei einer Umdrehung pro Sekunde, äquivalent der Versetzung des Körpers in ein axiales magnetisches Feld der Stärke $-3,55 \times 10^{-7}$ Gauß.“ Die auf 10% geschätzte Unsicherheit ist in Anbetracht der äußerst schwachen Felder gering; die Bedeutung des Ergebnisses für die Theorie der Magnetonen wird diskutiert. — S. J. MAUCHLY beschreibt die luftelektrischen Instrumente des Carnegie-Instituts und macht Vorschläge zu einer Organisation der Beobachtungen des Erdstroms und des Polarlichts. H. U. SVERDRUP berichtet über die magnetischen Beobachtungen, die mit Unterstützung des Instituts auf der Maudexpedition ROALD AMUNDSENS 1918—1921 an der sibirischen Nordküste angestellt wurden (s. NIPPOLDT, *Naturwissenschaften* 3, 37. 1923). J. BARTELS.