

## Das Hämoglobin und seine biologische Bedeutung.

Von JOSEPH BARCROFT, Cambridge (England).

Vortrag in einer Vollversammlung der Société de Biologie in Paris am 25. und 26. Mai 1928<sup>1</sup>.

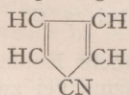
In diesem Vortrag soll versucht werden, die in biologischer Hinsicht bedeutungsvollen Eigenschaften des Hämoglobins mit seinem chemischen Verhalten, soweit es uns bis heute bekannt ist, in Beziehung zu setzen.

I. Die hervorragende und wichtigste Eigenschaft des Hämoglobins ist seine Fähigkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, und zwar in einem Verhältnis, das von dem auf das Hämoglobin einwirkenden partiellen Sauerstoffdruck abhängt.

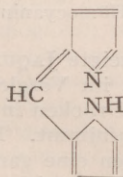
Ich werde in folgendem von der Fähigkeit des Hämoglobins sprechen, sich mit dem labilen Sauerstoff zu verbinden, im Gegensatz zu dem Sauerstoff, der nur durch chemische Reduktionsmittel abgespalten werden kann.

**Porphyrene.** Hämoglobin wird im lebenden Organismus synthetisch aufgebaut. Trotz der kürzlich von KEILIN gemachten Entdeckung, daß dem Hämoglobin verwandte Körper in der Natur weit verbreitet vorkommen, ist es dennoch wahrscheinlich, daß der tierische Organismus die wesentlichen Teile des Moleküls durch Synthese aufbauen kann, wenn auch ihre Aufnahme aus der Nahrung und Assimilation möglich ist. Wie geht nun diese Synthese vor sich?

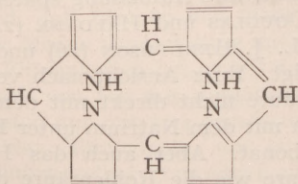
Betrachten wir zunächst das Hämatin. Vom Pyrrolring ausgehend



kommen wir zum Dipyrrrol



und gelangen schließlich zum Kern des Porphyrins (Formel nach KÜSTNER (2))<sup>2</sup>.



**Metallo-Porphyrine.** Bis hierher finden wir

<sup>1</sup> Übersetzt von G. LEMMEL, Assistent der Med. Univ.-Klinik Leipzig.

<sup>2</sup> Die Küstnersche Formel wird der von HANS FISCHER angegebenen vorgezogen, denn selbst dieser Autor scheint sie jetzt angenommen zu haben (3). Eine ausgezeichnete Darstellung der Chemie der Porphyrine wurde von M. JAVILLIER veröffentlicht. (Bull. Soc. de Chim. biol., 8, 664 (1926).

keine Spur einer Substanz, die leicht oxydiert oder reduziert werden könnte. Es handelt sich nun zunächst darum, eine metallische Verbindung des Porphyrins zu erhalten. Solche Verbindungen wurden künstlich mit vielen Metallen hergestellt: Eisen, Kupfer, Kobalt [LAIDLAW (4)], Zink [SCHULZ (5)], Nickel, Zinn [MILROY (6)], Aluminium, Silber, Natrium, Kalium [R. HILL (7)]. Erst hier beginnt die Möglichkeit von Oxydation und Reduktion. Doch nur 3 dieser Substanzen sind einer solchen Reaktion fähig, nämlich die Porphyrine des Eisens, Kobalts und Mangans. Die Zahl der Stoffe, aus denen das Hämoglobin hervorgehen könnte, wird also sehr klein, und man erkennt gleichzeitig, daß wenn sich auch diese Körper oxydieren lassen, es sich doch nicht um eine labile Verbindung mit dem Sauerstoff handeln kann. Der letzte Schritt ist schließlich die Vereinigung des Metallporphyrins mit dem Protein.

Von den drei übrigenbleibenden Metallporphyrinen kann nur eins sich mit dem Protein vereinigen, nämlich die Eisenverbindung (8). Von der großen Menge von Porphyrinen und Metallen, die zur Bildung eines Respirationspigmentes hätten verwendet werden können, scheint sich also nur ein Metall zu eignen, und nur ein Porphyrin findet sich weit verbreitet in der Natur.

Ich betone besonders „weit verbreitet“ und „in der Natur“, und möchte zu letzterem noch bemerken, daß es wie R. HILL und HOLDEN gezeigt haben, zwar technisch möglich ist, auch aus anderen Porphyrinen als dem Protoporphyrin ein Hämoglobin herzustellen — z. B. dem Meso-Porphyrin und dem Hämato-Porphyrin — doch finden sich diese Hämoglobine nicht in der Natur.

**Chlorocruorin.** In kleiner Menge kann man jedoch ein anderes Hämoglobin in der Natur antreffen, das nicht aus dem Protoporphyrin hervorgegangen ist. Es wurde von MILNE-EDWARDS (9) und de QUATREFAGES (10) zuerst als grünes Pigment in dem Rundwurm Chloronema Edwardsi beobachtet und von RAY LANKESTER (11), der seine Absorptionstreifen studierte, Chlorocruorin genannt. Er fand, daß die Streifen dieses Pigmentes nach Oxydation und Reduktion Ähnlichkeiten mit denen der entsprechenden Hämoglobinverbindungen aufweisen. Kürzlich untersuchte FOX (12) seine Eigenschaften im einzelnen. Es bildet eine vollständige Reihe von Pigmenten, die denen des Protoporphyrin-Hämoglobins gleichen, sich chemisch aber durch ihr verschiedenes Porphyrin unterscheiden.

Die Frage liegt nahe, warum sich das Chloro-



crucorin nicht weiter in der Natur verbreitet hat. Eine abschließende Antwort darauf läßt sich zwar nicht geben. Immerhin kennen wir eine Tatsache, die vielleicht den Schlüssel dieses Problems bildet: Sogar bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur sättigt sich Chlorcrucorin nicht völlig, sondern nur zu 90 % mit Sauerstoff (Fox).

**Die Bedeutung des Globins.** Bisher haben wir nur von der Hämatinkomponente des Hämoglobins gesprochen; die Eigenschaften seines Globins verdienen jedoch nicht weniger Beachtung. Hämatin verbindet sich mit einer großen Reihe stickstoffhaltiger Substanzen und bildet mit ihnen die Gruppe der Hämochromogene. BERTIN-SANS und MOITTESSIER (13) und DILLING (14) wußten schon, daß eine Bildung von Hämochromogen ohne stickstoffhaltige Verbindungen nicht möglich ist. Ihre eigentliche Bedeutung wurde von ANSON und MIRSKY (15) aufgedeckt und wir wissen, daß Hämatin sich mit ihnen in der gleichen Weise vereinigt wie mit dem Globin. So wurden Hämochromogene durch Einwirken von reduziertem Hämatin auf Ammoniak, Hydrazin, Pyridin, Piperidin, Nikotin, Glykokoll, Albumin hergestellt, und schließlich auch das spezielle, uns seit langem bekannte Hämochromogen als Verbindung des reduzierten Hämatins mit einem durch die chemische Behandlung veränderten („denaturated“) Globin. Keine dieser Substanzen ist imstande, sich mit labilem Sauerstoff zu verbinden, einzig und allein Hämoglobin, die Verbindung von Hämatin mit einem nicht denaturierten Globin ist hierzu befähigt.

So findet sich im ganzen Reich der Porphyrine, Metalle und Stickstoffverbindungen nur eine einzige Verbindung eines Metallporphyrins mit einem stickstoffhaltigen Körper, die sich als Respirationspigment durchgesetzt hat, nämlich die Vereinigung des Eisenprotoporphyrins mit dem nicht veränderten Globin.

**Hämocyanin.** Diese Betrachtung der „natürlichen Auslese der geeignetsten Verbindung“ könnte uns befriedigen, wenn nicht zwei miteinander in gewissem Zusammenhang stehende Fragen ungeklärt blieben.

1. Wir wissen nicht, wie der labile Sauerstoff an das Hämoglobin gekettet wird. 2. Es hat sich eine Substanz in der Entwicklung des Tierreiches eine gewisse Zeitlang als respiratorisches Pigment behauptet, die in ihrem Molekül kein Metalloporphyrin enthält, das Hämocyanin.

In seinen Beziehungen zu Gasen ähnelt es dem Hämoglobin mehr als irgend ein anderer bekannter Körper, und dennoch ist es kein Eisen- sondern ein Kupfersalz und enthält keinen Porphyrinkern. Trotz dieser Unterschiede zeigt das Hämocyanin dieselbe Form der Sauerstoff-Dissoziationskurve und schließlich besteht fast dieselbe, wenn auch nicht ganz gleiche Reziprozität zwischen Sauerstoff und Kohlensäure (16), (17), (18).

**Die Bedeutung des Eisens.** Obwohl reduziertes wie Oxyhämoglobin gleichermaßen als Ferrosalze er-

scheinen, darf man daraus nicht schließen, daß das Eisen bei der Vereinigung des labilen Sauerstoffs mit dem Hämoglobin eine nebensächliche Rolle spiele. Mehrere Tatsachen sprechen für seine Bedeutung:

1. Das Porphyrin kann nur sehr schwer von dem Oxyhämoglobin abgespalten werden, während es sich sehr leicht von dem reduzierten Hämoglobin trennen läßt.

2. Der Übergang vom Ferro- zum Ferrisalz, d. h. die Verwandlung von Oxyhämoglobin in Methämoglobin<sup>1</sup>, nimmt der Verbindung die Fähigkeit, eine labile Vereinigung mit dem Sauerstoff einzugehen.

II. *Die zweite Eigenschaft des Hämoglobins von biologischer Bedeutung ist sein Vermögen, das Blut zum Transport beträchtlicher Mengen von Kohlensäure zu befähigen, ohne daß sich der Kohlensäuredruck bei der Durchströmung der Gewebe in erheblichem Maße verändert zeigt.*

Die Kurve, die das Gleichgewicht zwischen Blut und Kohlensäure ausdrückt, wurde von JAQUET (21) und später von BOHR (22) aufgestellt. Durch Vergleich der Dissoziationskurven für Blut und

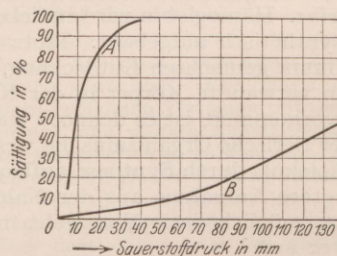


Fig. 1. Dissoziationskurven:  
A. Hämoglobin in Wasser bei 26° C.  
B. Hämocyanin,  $p_H = 7,35$ , bei 23° C.

Plasma zeigte JAQUET, wie viel mehr Kohlensäure das Blut im Vergleich zum Plasma bei zwei beliebigen Drucken in der Nähe von 40 mm Quecksilber aufnimmt. Demzufolge spielen die Blutkörperchen eine ganz hervorragende Rolle.

**Die Pufferwirkung des Hämoglobins.** Die Wirkungsweise wurde zuerst von ZUNTZ und LOEWY (23) dargestellt, ihre Auffassung später von CHRISTIANSEN, DOUGLAS und HALDANE (24), HASSELBACH (25), L. J. HENDERSON (26) und vielen andern bestätigt. Ihrer Ansicht nach vereinigt sich die Kohlensäure nicht direkt mit dem Hämoglobin, sondern mit dem Natrium unter Bildung von Natriumcarbonat. Aber auch das Hämoglobin, das eine Säure wie die Kohlensäure darstellt, ist bestrebt, das Natrium an sich zu reißen. Oxy-

<sup>1</sup> CONANT ist der Ansicht, daß der wesentlichste Unterschied zwischen Methämoglobin und Oxyhämoglobin darin besteht, daß sich das Eisen im ersteren in der Ferri-, in letzterem dagegen in der Ferro-Form befinde. Da NICLOUX, der die Zusammensetzung des Methämoglobins wahrscheinlich gründlicher als irgend ein anderer erforscht hat, diese Annahme teilt, kann sie wohl als sicher stehend angesehen werden.



hämoglobin ist nun eine viel stärkere Säure als reduziertes Hämoglobin (27), (28). Wenn daher das Blut in den Gewebscapillaren Sauerstoff abgibt, kann sich die Base leichter mit der Kohlensäure verbinden, und umgekehrt wird bei der Sauerstoffaufnahme in den Lungen die Kohlensäure eher aus dem Blute ausgeschieden.

Über den Mechanismus dieser Vorgänge ist in den letzten Jahren so viel gesprochen worden, daß ich hier nur kurz darauf einzugehen brauche. Er hängt, wie wir gleich sehen werden, offenbar ganz davon ab, in welcher Weise der Sauerstoff an das Hämoglobin gebunden ist. Auch hier begegnen wir wieder der Tatsache, daß das Häemocyanin, trotz seiner von dem Hämoglobin grundverschiedenen Struktur, gleichartige Eigenschaften aufweist. Aus seiner alkalischen Lösung ist die Kohlensäure bestrebt, Sauerstoff auszutreiben und die Gleichgewichtskurve des Häemocyanins zeigt die gleiche Form wie die des Hämoglobins (29), (16), (17).

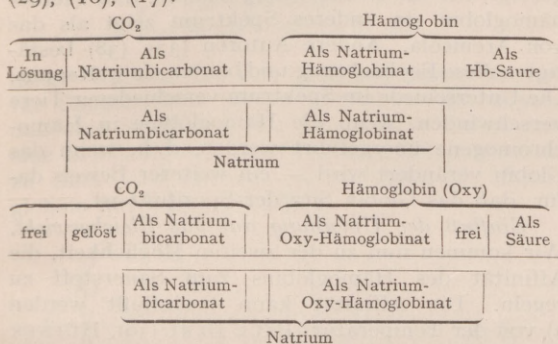


Fig. 2.

Eine spezifische Wirkung scheint die Kohlensäure weder in bezug auf Hämoglobin noch auf Häemocyanin auszuüben. Sie verhält sich lediglich als Säure, indem sie die Wasserstoffionenkonzentration der Flüssigkeit ändert.

### III. Die dritte grundlegende Eigenschaft von biologischer Bedeutung ist eine ausreichende Löslichkeit.

Der ganze Vorgang des organischen Lebens höherer Tiere beruht auf der intensiven Sauerstoffversorgung der Gewebe, die wieder dadurch ermöglicht wird, daß Blut 60 mal mehr Sauerstoff als die gleiche Menge Ringerlösung mit sich führen kann (beide Flüssigkeiten bei 37° C, dem gleichen Sauerstoffdruck von 100 mm ausgesetzt). Da 1 g Hämoglobin sich nur mit 1,34 ccm Sauerstoff vereinigt, muß das Hämoglobin, um seinen Zweck erfüllen zu können, selbstverständlich außerordentlich löslich sein. Es ist daher bemerkenswert, daß Hämatin nur eine sehr wenig lösliche Substanz ist, obwohl es den Eindruck einer gewissen Löslichkeit erwecken kann, wenn es in einem schützenden kolloidalen Medium vom Hämoglobin getrennt ist. Hämatin ist also, wie gesagt, eine im wesentlichen unlösliche Substanz, und das trifft auch für die meisten seiner stickstoffhaltigen Verbindungen zu. Aus der großen Reihe der Hämochromogene sind

nur einige wenige leicht löslich; die Globinverbindung nimmt jedoch in dieser Beziehung eine Sonderstellung ein (30). Man muß daher die außergewöhnliche Löslichkeit des Pigmentes, die sowohl für die Sauerstoffkapazität wie für die Pufferwirkung von Bedeutung ist, als eine dem Globin zukommende Eigenschaft ansehen.

Das Hämoglobin stellt ungefähr 14 % des Blutes dar. In den roten Blutkörperchen findet es sich jedoch in einer Konzentration von 35 %. Nun erscheint aber das Hämoglobin innerhalb der roten Blutkörperchen als in Lösung befindlich, d. h. das Gleichgewicht des Systems Sauerstoff-Wasser-Hämoglobin, in welcher Art es sich auch in den Erythrocyten befinde, verhält sich wie ein einphasisches System. Eine 35proz. Hämoglobininlösung konnte von ADAIR (31) jedoch nur bei Tieren mit besonders leicht löslichem Hämoglobin hergestellt werden. Das Hämoglobin anderer Tiere, z. B. des Meerschweinchens, krystallisiert sofort aus, wenn man die Struktur der roten Blutkörperchen zerstört. Durch die Aufspeicherung des Hämoglobins in Blutkörperchen erreicht der Körper viel, wovon später gesprochen werden soll. Hier möchte ich nur bemerken, daß es dem Organismus möglich wird, den gesamten Sauerstoff, den das Blut mit sich führt, bis in die kleinsten Gefäße zu schaffen. Wäre das Hämoglobin in Lösung, wie im Blute der Würmer, dann würde sich im Blutgefäß nur ein zentraler Achsialstrom der Blutflüssigkeit bilden und in Berührung mit der Gefäßwand eine stagnierende Zone entstehen, eine höchst unwirksame Anordnung (32).

Häemocyanin wird, soviel wir wissen, niemals von Blutkörperchen mitgeführt; möglicherweise ist es keiner der Anpassungen fähig, durch die sich das Hämoglobin auszeichnet, und das mag auch einer der Gründe sein, weshalb es sich nicht über die Mollusken hinaus behauptet hat.

*Antagonismus zwischen Eisen und Kupfer.* Es scheint beiläufig bemerkt, als ob Eisen und Kupfer nicht bei ein und demselben Tier als Grundlage des Blutpigmentes Verwendung finden. Bei der Helix pomalia wird Häemocyanin als Blutpigment verwendet, während das scheinbar wertlose Hämatin in Form von Helicorubin ausgestoßen wird, eine Substanz, die den Ausgangspunkt der schönen spektroskopischen Forschungen von DHÉRE (33) bildete.

Soviel über die drei hervorragenden Eigenschaften des Hämoglobins von biologischem Interesse, Eigenschaften, die nicht Einzelheiten betreffen, sondern die Grundlage der Probleme bilden. Von ihnen gehen wir nun zu anderen, nicht weniger anziehenden und schönen Erscheinungen über, die mehr mit den feineren Vorgängen des Lebens verbunden sind.

### IV. Der vierte biologische wichtige Punkt betrifft die Affinität des Hämoglobins zum Sauerstoff, die dem Bedarf des Tieres angepaßt sein muß.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Affinität des Hämoglobins zum Sauerstoff zu regeln: 1. Einmal



mit Hilfe der Tatsache, daß es eine große Auswahl von Hämoglobinen mit verschiedenen spezifischen Affinitäten gibt. 2. Durch Veränderung der Affinität selbst, dadurch, daß das Hämoglobin in ein günstiges umgebendes Medium gebracht wird.

*Die Spezifität des Hämoglobins in Beziehung zur Affinität für Sauerstoff.* Die Hämoglobine verschiedener Tiere haben sehr verschiedene Affinitäten zum Sauerstoff, wie es DOUGLAS, HALDANE und HALDANE (34) nachgewiesen haben. Es ist nicht leicht, einen Wert für diese Affinität anzugeben, da in bezug auf die hyperbolische Form der Kurve, die das Gleichgewicht zwischen reduziertem Hämoglobin, Oxyhämoglobin und Sauerstoff ausdrückt, noch Unklarheiten bestehen. In den folgenden Abschnitten werden wir mit ausreichender Annäherung die Kurve als Hyperbel annehmen und die Reaktion als durch die Gleichung:

$$(\text{HbO}_2) = K(\text{O}_2)(\text{Hb})$$

ausgedrückt ansehen.

Diese Beziehung wurde für Lösungen von ungefähr 1 Teil Hämoglobin auf 1000 Teile Wasser aufgestellt. Die Hämoglobine sind nur bei einer relativ kleinen Zahl von Tieren in bezug auf ihre Affinität zum Sauerstoff untersucht worden.

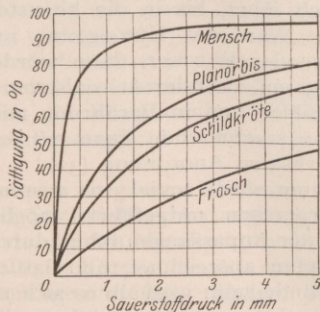


Fig. 3. Dissoziationskurve bei 15° C,  $p_H = 7.4$ .

Fig. 3 zeigt die von MACELA und SELISKAR (35) erzielten Resultate. Selbstverständlich wurden die Kurven der Fig. 3 alle bei der gleichen Temperatur aufgezeichnet; aus ihnen können wir jedoch nicht unmittelbare Vergleiche biologischer Art ableiten, da die betreffenden Tiere nicht bei derselben Temperatur leben, wenigstens ist ihre Körpertemperatur verschieden: die einen leben bei gleichmäßiger, die anderen bei wechselnder Temperatur. Auch in diesem Falle scheinen Hämoglobin und Hämocyanin sich zu ähneln.

Nach REDFIELD gibt es spezifische Hämocyanine. Die Eigenschaften von Hämocyanin sind zwar nie in verdünnten Lösungen geprüft worden, doch wenn man die Kurven von REDFIELD, COOLIDGE und HURD oder die von STEDMAN und STEDMAN mit den Kurven für Schafhämoglobin vergleicht, dann zeigt das Hämocyanin eine sehr viel geringere Affinität für Sauerstoff als Hämoglobin; so benötigt z. B. Tintenfisch- oder Krabbenblut zur Sauerstoffaufnahme einen Sauerstoff-

druck, der weit über dem liegt, bei dem Säugetierhämoglobin bei gleicher Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration wirksam sein würde. REDFIELD, COOLIDGE und HURD haben besonders mit dem Tintenfisch gearbeitet. Dieser ist äußerst schwierig am Leben zu erhalten, wenn man ihn nicht in ein bei Atmosphärendruck mit Sauerstoff gesättigtes Meerwasser bringt (s. Fig. 1).

*Protein und Spezifität.* Die chemische Grundlage dieser Spezifität scheint in dem Protein zu liegen. Der Beweis hierfür ist größtenteils negativer Art; es besteht nämlich kein erkennbarer Unterschied zwischen den Hämatins zweier beliebiger Hämoglobinformen. Indessen sprechen einige Befunde für das Bestehen eines spezifischen Hämoglobins.

Man erkennt spektroskopisch einen geringen, aber doch ganz deutlichen Unterschied zwischen den Absorptionsstreifen des Hämoglobins verschiedener Tiere. Dies wurde zuerst von VLÈS (36) gezeigt, der die Beobachtung machte, daß Pferdehämoglobin ein anderes Spektrum zeigt als das von Arenicola. Andere Autoren (37), (38) bestätigten diese Beobachtung und bauten sie weiter aus. Die Unterschiede im Spektrum verschiedener Tiere verschwinden, wenn die Hämoglobine in Hämochromogene übergeführt werden, d. h. wenn das Globin verändert wird — ein weiterer Beweis dafür, daß das Globin Sitz der Spezifität ist.

*Einfluß der Umgebung auf das Gleichgewicht.* Wir kommen nun zu der zweiten Möglichkeit, die Affinität des Hämoglobins zum Sauerstoff zu regeln. Die Affinität kann beeinflusst werden a) von der Temperatur [PAUL BERT (39), HÜFNER (40), BARCROFT und KING (41), LOEVY und CASPARI (42)]; b) von Salzen [BARCROFT und CAMIS (43)] und c) von Säuren und Basen [BOHR, HASSELBALCH und KROGH (44), BARCROFT und ORBELI (45), RONA und YIPPO (46), ADAIR (47)].

Das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Hämoglobin und Oxyhämoglobin ist naturgemäß der Ausdruck einer Gleichheit der Reaktionsgeschwindigkeiten.

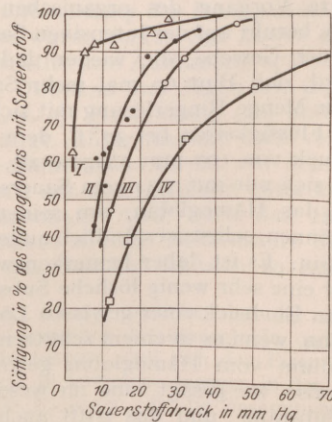


Fig. 4. Kurve I bei 14° C; II bei 26° C; III bei 32° C; IV bei 38° C.



Die Fig. 4 und 5 zeigen deutlich den Einfluß einer Temperaturerhöhung und einer Änderung in der Wasserstoffionenkonzentration auf die Gleichgewichtskurve des Hämoglobins; und natürlich lassen sich die allgemeinen Kennzeichen

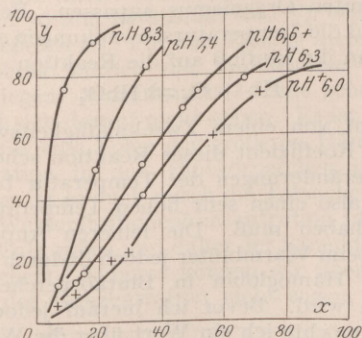


Fig. 5. Dissoziationskurven bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.  
y = Sauerstoffmengen in %.  
x = Sauerstoffdruck in mm.

dieser Kurven bei den entsprechenden Kurven für Säugetierblut wieder antreffen. Sie zeigen, daß eine Steigerung der Temperatur ebenso wie eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration zu einer Verringerung der Affinität des Hämoglobins für Sauerstoff führen.

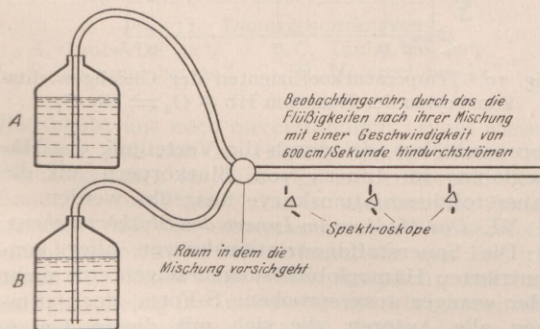
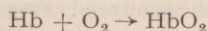


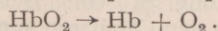
Fig. 6.  
A = Gefäß mit einer verdünnten Lösung } Beide  
reduzierten Hämoglobins. } unter  
B = Gefäß mit in Wasser gelöstem Sauerstoff. } Druck.

*Einfluß der Umgebung auf die Geschwindigkeit der Reaktionen des Hämoglobins.* Der Einfluß des  $p_H$  und der Temperatur auf das Gleichgewicht zwischen Hämoglobin und Sauerstoff ist jedoch noch weiter führenden Untersuchungen zugänglich.

Die Formel  $Hb + O_2 = HbO_2$  beruht natürlich auf dem Gleichgewicht zweier entgegengesetzter Reaktionen:



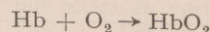
und



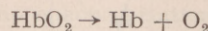
Beide wurden in eingehender Weise von HARTRIDGE und ROUGHTON untersucht (48).

Die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen sind so groß, daß sie nur sehr schwer zu messen sind

Werden die experimentellen Bedingungen so eingerichtet, daß die Messungen so langsam wie möglich vor sich gehen, dann muß man bei der Reaktion



mit Zeiteinheiten von Tausendsteln von Sekunden und bei der Reaktion



mit Hundertsteln von Sekunden rechnen.

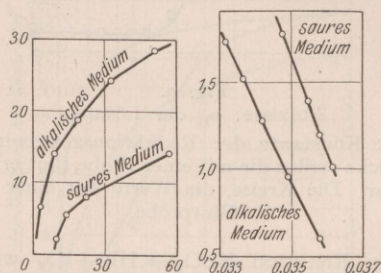


Fig. 7.

A. Als Abszisse: Wert der Konstanten der Reduktionsgeschwindigkeit. Als Ordinate: Temperatur in Zentigraden.

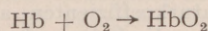
B. Als Abszisse: Reziproker Wert der absoluten Temperatur. Als Ordinate: Logarithmus der Konstanten der Reduktionsgeschwindigkeit.

Einfluß der Temperatur auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Oxyhämoglobins.

Die erste dieser Reaktionen lief unter den speziellen Versuchsbedingungen mit einer etwa 17 mal größeren Geschwindigkeit ab als die zweite.

Es ergeben sich folgende beachtenswerte Tatsachen:

1. Eine Änderung des  $p_H$  hat keinen Einfluß auf die Reaktion



2. Auch die Temperatur hat keinen Einfluß auf die Reaktion

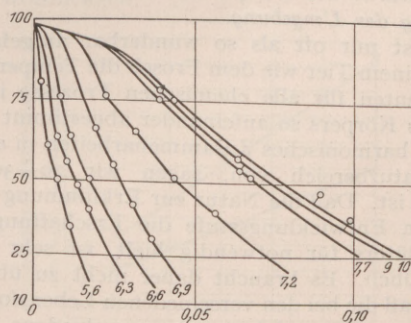
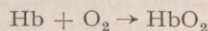


Fig. 8.

Abszisse: Zeit in Sekunden.

Ordinate: Menge des Oxyhämoglobins.

Die Zahlen am Ende der Kurven geben den  $p_H$  der Lösungen an. Temperatur:  $15^\circ C$ . Vergleich der Reduktionsgeschwindigkeiten einer Oxyhämoglobin-Lösung. Die Bedingungen sind die gleichen, nur die Wasserstoffionenkonzentration wurde geändert.



3. Eine Temperaturerhöhung vergrößert dagegen die Geschwindigkeit der Reaktion

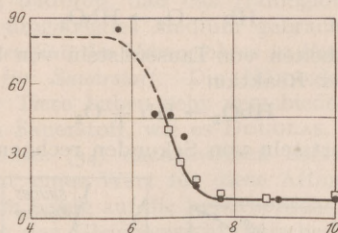
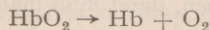
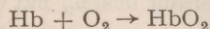


Fig. 9.

Abzisse:  $p_{\text{H}}$  der Lösung.

Ordinate: Konstante der Reduktionsgeschwindigkeit. Die Vierecke stellen die mit einer Probe Blut erhaltenen Werte dar. Die Kreise, die Werte mit einer anderen Blutprobe.

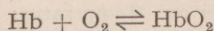
4. Die Reaktion  $\text{HbO}_2 \rightarrow \text{Hb} + \text{O}_2$  wird von einer Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration nur innerhalb eines gewissen begrenzten Gebietes, nämlich zwischen  $p_{\text{H}} = 5,5$  und  $p_{\text{H}} = 7,5$  beeinflusst, d. h. in der Umgebung des isoelektrischen Punktes. Diese Affinität des Hämoglobins, das man mit dem umgebenden Medium (Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration) ins Gleichgewicht gebracht hat, wird vollständig durch das Medium selbst reguliert. Diese Regulierung erstreckt sich sowohl auf die Trennung von Sauerstoff und Hämoglobin als auch, ebenfalls unter dem Einfluß des umgebenden Mediums, auf die Geschwindigkeit der Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Blutfarbstoff. Im übrigen dürfen wir nicht übersehen, daß die Reaktion



keinen Temperaturkoeffizienten aufweist — ein recht auffallendes Verhalten des Hämoglobins.

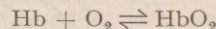
V. Der fünfte Punkt von biologischem Interesse ist die Möglichkeit einer Anpassung des Hämoglobins an die durch die Temperatur hervorgerufene Veränderung der Umgebung.

Es ist mir oft als so wunderbar aufgefallen, daß in einem Tier wie dem Frosch die Temperaturkoeffizienten für alle chemischen Prozesse innerhalb des Körpers so aufeinander abgestimmt sind, daß ein harmonisches Zusammenarbeiten in einem Temperaturbereich von, sagen wir  $20-30^\circ \text{C}$  möglich ist. Daß die Natur zur Erklammerung ihrer höchsten Entwicklungsstufe die Erschaffung des Warmblüters für notwendig hielt, ist sehr wohl verständlich. Es braucht daher nicht zu überraschen, daß die bei den verschiedenen Lebensformen gefundenen Hämoglobine sehr verschiedene Temperaturkoeffizienten haben (35). Beim Frosch liegt er besonders tief. Der Gleichgewichtskoeffizient des Froschhämoglobins für die Reaktion



ist ungefähr 2. Die Schildkröte hat ungefähr den gleichen Koeffizienten, bei Planorbis ist er eher

etwas kleiner, während er sich bei den Warmblütern zwischen 3 und 5 bewegt. Den größten Wert 5 erreicht er beim Menschen. Offensichtlich ist es bei den Kaltblütern wünschenswert, daß die chemischen Reaktionen des Hämoglobins sich denen des gesamten Organismus anpassen. Beim Menschen sind die Temperaturschwankungen so gering, daß, wenn ihr Einfluß auf die Reaktion



überhaupt von einem Zweckmäßigkeitswert sein soll, der Koeffizient dieser Reaktion schon durch kleine Veränderungen der Temperatur beeinflusst werden, also einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten haben muß. Die feineren Anpassungen werden beim Warmblüter jedoch dadurch erreicht, daß das Hämoglobin in Blutkörperchen eingeschlossen wird. Bevor ich hierauf jedoch näher eingehe, möchte ich ein Wort über die Wirkungen

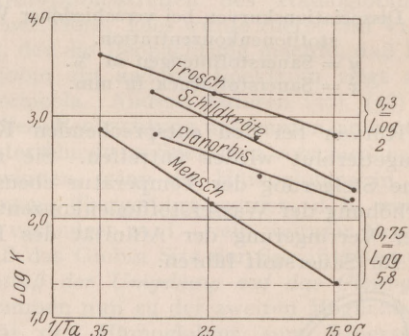


Fig. 10. Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion  $\text{Hb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2$ .

vorausschicken, die durch die Verteilung des Hämoglobins im Innern von Blutkörpern auf die Sauerstoffdissoziationskurve ausgeübt werden.

#### VI. Das Medium im Innern des Blutkörperchens.

Die Sauerstoffdissoziationskurven aller konzentrierten Hämoglobinlösungen zeigen eine mehr oder weniger ausgesprochene S-Form, doch stimmen alle Autoren, die sich mit diesen Untersuchungen befaßt, darin überein, daß bei einem Vergleich von Blut und Hämoglobinlösung desselben Tieres unter gleichen Bedingungen die Kurve der Hämoglobinlösung eine weniger ausgesprochene S-Form zeigt als die des Blutes. Ein solcher Vergleich führt zu dem auffälligsten Ergebnis beim Vogel (49). Im Blut der Taube ist die Dissoziationskurve so stark geneigt, daß man fast von einem kritischen Druck sprechen kann, bei dem innerhalb von 1–2 mm die Hälfte alles gebundenen Sauerstoffs dissoziiert.

Beim Säugetier ist dieser Einfluß geringer, aber doch noch genügend ausgeprägt, um von großer Bedeutung zu sein. Der Übergang des Sauerstoffs von den Capillaren zum Gewebe hängt von der Größe der Diffusion ab, diese wieder von der Druckdifferenz; das Optimum der Diffusionsbedingungen liegt daher in einem möglichst hohen Druck zu Beginn der Diffusion (50), (51). Es ist



daher von großer Bedeutung, daß der Sauerstoff in den Capillaren unter dem gleichen Druck abgegeben wird, unter dem er sich bei seiner Aufnahme in der Lunge findet. Beim Menschen verliert das Blut die Hälfte seines Sauerstoffs, bevor sein Druck auf 30 mm herabsinkt und  $\frac{3}{4}$ , wenn er auf 20 mm gefallen ist. Für eine Lösung menschlichen Hämoglobins würden die Verhältnisse nicht so günstig liegen. Warum nicht? Eine genaue Antwort läßt sich darauf nicht geben. Es ist möglich, daß es teils eine Folge der größeren Hämoglobinkonzentration in den Blutkörperchen ist, möglicherweise ist es auch durch die Tatsache bedingt, daß die Wasserstoffionenkonzentration im Innern größer ist als außen und daher der Sauerstoff leichter dissoziiert. Näheres können wir über die Bedeutung der Konzentration nicht sagen, ihr Ein-

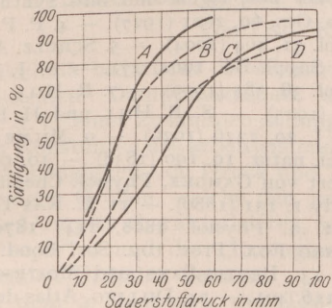


Fig. 11. Dissoziationskurven:

- A. Taube bei 32°, C. Taube bei 42°,  
B. Hammel bei 32°, D. Hammel bei 42°.

fluß bleibt uns noch unverständlich. Wohl wissen wir aber, daß sich das Hämoglobin im Innern der Blutkörperchen in einer eigenen Atmosphäre befindet, wodurch die Natur in wunderbarer Weise erreicht, daß das Blutplasma eine Wasserstoffionenkonzentration haben kann, die den Bedürfnissen des Körpers am besten entspricht, während sich gleichzeitig im Innern der Blutkörperchen die Wasserstoffionenkonzentration finden kann, die notwendig ist, das Hämoglobin mit optimalen Bedingungen für die Atmung zu umgeben.

**Beziehung der Wasserstoffionenkonzentration in Blutkörperchen und Plasma.** Unter normalen Bedingungen erhält der Körper im Innern der roten Blutkörperchen eine Wasserstoffionenkonzentration aufrecht, die beträchtlich größer als die des Plasmas ist, und bewirkt dadurch, daß das Hämoglobin innerhalb der Blutkörperchen gerade der Wasserstoffionenkonzentration ausgesetzt ist, bei der es am empfindlichsten arbeitet. Noch mehr: Die Blutkörperchenmembran ist so gebaut, daß jede Änderung der Wasserstoffionenkonzentration des Plasmas im Innern ungefähr 160 % dieser Änderung hervorruft (62). Dies ist durch den bekannten Hamburgerschen Effekt bedingt. Selbst schwache, vom Plasma aufgenommene oder in ihm frei gewordene Säuren dissoziieren eine gewisse Menge NaCl. Die Blutkörperchenmembran ist für

Chlorionen durchlässig, jedoch undurchlässig oder nicht ganz so durchlässig für Natriumionen. Die Chlorionen wandern in das Blutkörperchen und suchen sich dort mit allem zu verbinden, was sie an Basen finden können. Die am leichtesten zugänglichen Basen sind die an das Hämoglobin gebundenen. So wird durch eine einzige Anordnung die Wasserstoffionenkonzentration im Blutkörperchen gehoben und die Affinität des Hämoglobins

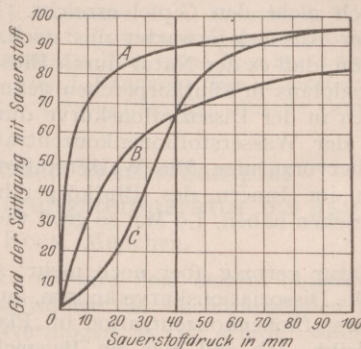


Fig. 12.

- A. Hyperbel, die einer Sättigung von 96 % bei 100 mm Druck entspricht.  
B. Hyperbel, die einer Sättigung von 40 % bei 66,6 mm Druck entspricht.  
C. Dissoziationskurve des Blutes. (CHRISTIANSEN, DOUGLAS und HALDANE.)

zum Sauerstoff verringert. Es ist daher nicht überraschend, daß ein Mann bei heftiger Muskelarbeit, bei der sein Blut mit Milchsäure überflutet wird, z. B. wenn er in 19 Minuten 300 m bergauf läuft (63), die Dissoziationskurve seiner Blutkörperchen beträchtlich ändert. Diese Änderung vollzieht sich natürlich vollkommen zu seinen Gunsten. Denn während die Fähigkeit der Sauerstoffaufnahme kaum verschlechtert wird, kommt es zu einer beträchtlichen Steigerung der in den Gewebscapillaren bei einem gegebenen Druck abgegebenen Sauerstoffmengen.

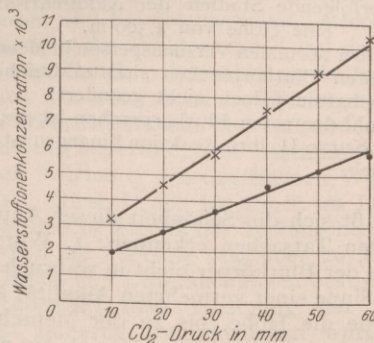


Fig. 13.

- im Plasma, x in den Blutkörperchen.

**Unabhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration in Blutkörperchen und Plasma.** Es ist mir stets ein Bedürfnis, kurze Zeit, seien es auch nur einige



Augenblicke, an diesem Punkte zu verweilen, um die wahre Schönheit dieser Vorgänge zu bewundern. Ich glaube mich im Geiste auf einige jener Berge zurückversetzt, auf denen ich, ein herrliches Panorama zu meinen Füßen, arbeiten durfte. Wissenschaft darf niemals darauf dringen, die Schönheit auszuschließen; und in der Tat können Wissenschaft und Schönheit nicht gut getrennt werden. Doch nach diesem Halt müssen wir weiter, wir haben noch nicht den Gipfel erreicht. Ein viel herrlicherer Ausblick erwartet uns noch. Es ist schon schön, daß es der Natur durch Einschließen des Hämoglobins in Blutkörperchen gelingt, Veränderungen in der Dissoziationskurve durch Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration des Plasmas hervorzurufen (die Wasserstoffionenkonzentration im Innern des Blutkörperchens ist, wie wir gesehen haben, 1,6 Mal so groß wie die des Plasmas).

Die Natur vermag aber noch mehr; sie kann offenbar die Dissoziationskurve ändern, auch wenn die Wasserstoffionenkonzentration im Plasma die gleiche bleibt. Ich will hier ein Beispiel geben: Vor einer Reihe von Jahren gingen einige Freunde mit mir in die Bergwerksgebiete Perus, die in den Anden in einer Höhe von ungefähr 4300 m gelegen sind. Wir konnten keine Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration unseres Blutes feststellen, trotzdem das Hämoglobin den Sauerstoff in allen Fällen bei niedrigerem Druck aufnahm als in Meereshöhe.

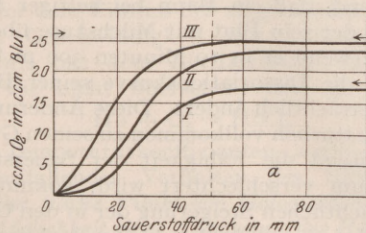


Fig. 14.

Aufeinanderfolgende Stadien der Akklimation an eine Höhe von 4,300 m.

- I. Blut einer normalen Versuchsperson in Meereshöhe.
- II. Die roten Blutkörperchen sind zahlreicher, ihre Eigenschaften jedoch nicht geändert.
- III. Die Zahl der roten Blutkörperchen ist die gleiche wie in Kurve II, ihre Reaktion hingegen ist stärker alkalisch.

Hier läßt sich die Schönheit dieser Anpassung in folgenden Tatsachen erkennen: 1. Würde sich das Innere der Blutkörper nicht in wahrnehmbarer Weise im Sinne einer vermehrten Alkalität ändern, dann würde die Höhe, bis zu der Menschen gelangen können, viel niedriger sein, als sie wirklich ist, und zwar aus dem Grunde, weil sich das Hämoglobin nicht genügend mit Sauerstoff sättigen könnte. 2. Wenn andererseits auch das Plasma alkalischer würde, dann wäre die Folge, daß das Atemzentrum einen Reiz verliert, und die Atmung, anstatt zuzunehmen, im Gegenteil weniger aus-

giebig würde. Vom Standpunkt des Atemzentrums ist es daher unbedingt erforderlich, die Wasserstoffionenkonzentration des Plasmas auf der gleichen Höhe zu erhalten. Vom Gesichtspunkt der Gewebssatmung ist es dagegen von größter Wichtigkeit, daß das Innere des Blutkörperchens alkalischer wird. Und in der Tat sind diese beiden scheinbar entgegengesetzten Forderungen verwirklicht worden, und wenn der Mensch auf seinen Entdeckungsreisen durch Ersteigung des Mount Everest den letzten Gipfel seines Ehrgeizes erklimmen hat, dann hat er es in erster Linie dem Doppelwesen seines Hämoglobins zu verdanken.

**Literatur:** 1. D. KEILIN, Le Cytochrome. Vollsetzung der Société de biologie, 27. und 28. Mai 1927. — 2. KUSTER, Hoppe-Seylers Z. **82**, 463 (1913). — 3. HANS FISCHER, Über Porphyrine und ihre Synthesen. Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2621 (1927). — 4. P. P. LAIDLAW, J. of Physiol. **31**, 464 (1904). — 5. SCHULZ, Arch. Anat. u. Physiol. Suppl.-Bd. **1904**, 271. — 6. J. A. MILROY, J. of Physiol. **38**, 384 (1909). — 7. R. HILL, Biochemic. J. **19**, 341 (1925). — 8. R. HILL und H. F. HOLDEN, Biochemic. J. **20**, 1326 (1926). — 9. MILNE EDWARDS, Ann. des Sci. natur. **10**, 190 (1838). — 10. DE QUATREFAGES, zitiert von GAMGEE, Physiol. Chemistry of the Animal Body **1**, 131 (1880). — 11. E. RAY LANKESTER, J. of Anat. a. Physiol. **1868**, 114; **1870**, 119. — 12. H. MUNRO FOX, Proc. roy. Soc. Lond. B **99**, 199 (1926). — 13. BERTIN-SANS und MOITESSIER, C. r. Acad. Sci. **116**, 401. — 14. DILLING, Atlas der Krystallformen und Absorptionsbände der Hamochromogene **1910**. — 15. M. L. ANSON und A. E. MIRSKY, J. of Physiol. **60**, 161 (1925). — 16. REDFIELD und HURD, Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **11**, 152 (1925). — 17. REDFIELD, COOLIDGE und HURD, J. of biol. Chem. **69**, 475 (1926). — 18. E. und E. STEDMAN, T. I. Biochemic. J. **19**, 545 (1925); T. II. Biochemic. J. **20**, 938 (1926); T. III. Biochemic. J. **20**, S. 949 (1926). — 19. HOGGEN und PANTIN, J. Mar. Brit. Assoc. United Kingdom **13**, 970 (1925). — 20. J. B. CONANT und L. F. FIESER, J. of biol. Chem. **62**, 595 (1925). — 21. M. NICLOUX. — 22. JAQUET, Arch. f. exper. Path. **30** (1892). — 23. CHR. BOHR, Nagels Handb. **1**, 107. — 24. LOEWY und ZUNTZ, Pflügers Arch. **58**, 507 (1849). — 25. CHRISTIANSEN, HALDANE und DOUGLAS, J. of Physiol. **48**, 244 (1914). — 26. HASSELBALCH, Biochem. Z. **78**, 112 (1916). — 27. L. J. HENDERSON, J. of biol. Chem. **7**, 29 (1919). — 28. T. R. PARSONS, J. of Physiol. **51**, 440 (1917). — 29. H. TAYLOR, Proc. roy. Soc. Lond. B **96**, 383 (1924). — 30. T. R. PARSONS und W. PARSONS, J. gen. Physiol. **4**, 153 (1923). — 31. M. L. ANSON und A. E. MIRSKY, J. of Physiol. **60**, 58 (1923). — 32. ADAIR, J. of biol. Chem. **63**, 511 (1925). — 33. J. BARCROFT, Harvey Lectures. New York 1922. — 34. C. DHÉRE und G. VEGGZI, J. Physiol. et Path. gén. **17**, 44 (1917). — 35. C. G. DOUGLAS, J. B. S. HALDANE und J. B. HALDANE, J. of Physiol. **44**, 275 (1912). — 36. MACELA und SELISKAR, J. of Physiol. **60**, 428 (1925). — 37. F. VLÈS, C. r. Acad. Sci. **169**, 303 (1919). — 38. H. BARCROFT und J. BARCROFT, Proc. roy. Soc. Lond. B **96**, 28 (1924). — 39. M. L. ANSON, J. BARCROFT, A. E. MIRSKY und S. OINUMA, Proc. roy. Soc. Lond. B **97**, 61 (1924). — 40. PAUL BERT, La pression barométrique. Paris 1878. — 41. HÜFNER, Hoppe-Seylers Z. **12**, 568 (1889). — 42. J. BARCROFT und W. O. R. KING, J. of Physiol. **39**, 375 (1900). — 43. CASPARI und A. LOEY, Biochem. Z. **27**, 405 (1910). — 44. BARCROFT und CAMIS,



J. of Physiol. 39, 118 (1909). — 44. BOHR, K. A. HASSELBALCH und A. KROGH, Skand. Arch. Physiol. (Berl. u. Lpz.) 16, 402 (1904). — 45. BARCROFT und ORBELL, J. of Physiol. 41, 355 (1910). — 46. RONA und YIPPÖ, Biochem. Z. 76, 187 (1906). — 47. ADAIR, BOCK und FIELD, J. of biol. Chem. 63, 505 (1925). — 48. HART-  
RIDGE und ROUGHTON, Proc. roy. Soc. Lond. A 106, 396 (1923). — 49. B. GUTOWSKI, A l'impression. — 50. J. BARCROFT, The respiratory function of the blood. Cambridge 1914. 2, 196 (1928). — 51. A. KROGH und I. LEITCH, J. of Physiol. 52, 288 (1919). — 52. K. A. HASSELBALCH und CHR. LUNDGAARD, Biochem. Z. 38, 77 (1922). — 53. A. P. KONIKOFF, Biochem. Z. 61, 200 (1913). — 54. MILROY, J. of Physiol. 51, 259 (1917). — 55. J. BARCROFT, A. V. BOCK, A. V. HILL, T. R. PARSONS, W. PARSONS und R. SHOJI, J. of Physiol.

56, 157 (1922). — 56. CAMPBELL und POULTON. J. of Physiol. 54, 152 (1920). — 57. S. FRIDERICIA, J. of biol. Chem. 42, 245 (1920). — 58. WARBURG, Biochemic. J. 16, 153 (1922). — 59. VAN SLYKE, H. WU und F. C. MACLEAN, J. of biol. Chem. 56, 765 (1923). — 60. VAN SLYKE, HASTINGS, MURRAY und SENDROY, J. of biol. Chem. 65, 701 (1924). — 61. CONWAY und STEPHENS, J. of Physiol. 56 (1922); Proc. physiol. Soc. S. 25. — 62. H. TAYLOR, J. of Physiol. 63, 343 (1927). — 63. J. BARCROFT, CAMIS, MATHESON, ROBERTS und RYFFEL, Phil. trans. Roy. Soc. Lond. B 206, 45 (1914). — 64. J. BARCROFT, C. A. BINGER, A. V. BOCK, J. H. DOGGART, H. S. FORBES, G. HARROP, J. C. MEAKINS und A. C. REDFIELD, Phil. trans. Roy. Soc. Lond. B. 211, 351 (1922). — 65. J. BARCROFT, The respiratory function of the blood. Lessons from high altitude, Cambridge 1925.

## Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Drücke von 30 bis 120 at und von Sättigungstemperatur bis 450° C<sup>1</sup>.

Von OSC. KNOBLAUCH und WE. KOCH, München.

Die Technik bedarf für die Konstruktion ihrer arbeit leistenden Dampfmaschinen der Dampftabellen, d. h. einer Zusammenstellung der physikalischen Konstanten des arbeit leistenden Dampfes in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Als diejenigen Größen, welche den jeweiligen Zustand des Dampfes charakterisieren, werden dabei die „Entropie“  $s$  und die „Erzeugungswärme“  $i$  aus folgenden Gründen benutzt.

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist die Entropie eines Körpers durch dessen jeweiligen Zustand eindeutig bestimmt und bleibt ferner bei einer Zustandsänderung konstant, wenn diese ohne Wärmezufuhr und umkehrbar verläuft, d. h. so, daß sie unter Aufwendung der bei der Veränderung gewonnenen Arbeit wieder rückgängig gemacht werden könnte. Die bei einem solchen umkehrbaren Vorgang technisch zu gewinnende Arbeit ist nun nicht mit der in der Physik benutzten „inneren Energie“  $u$  berechenbar, sondern mit der bereits erwähnten Erzeugungswärme. Die Definitionsgleichung derselben lautet:

$$i = u + A \cdot p \cdot v,$$

worin  $p$  den Druck,  $v$  das spezifische Volumen und  $A = \frac{1}{426,9}$  den Wärmewert der Arbeitseinheit bedeuten.

Daß man in der Tat die Arbeitsfähigkeit des Dampfes mittels der Differenz ( $i_1 - i_2$ ) der Werte der Erzeugungswärme, die den beiden Zuständen 1 und 2 entsprechen, ausdrücken kann und nicht durch die Differenz ( $u_1 - u_2$ ) der entsprechenden Werte von  $u$ , ergibt sich beispielsweise aus dem Arbeitsvorgang in einer Dampfturbine. Wenn der Dampf mit der inneren Energie  $u_1$  in die Turbine ein- und mit  $u_2$  aus ihr austritt, so hat er aus seiner eigenen Energie den Betrag ( $u_1 - u_2$ ) hergegeben. Sind nun  $p_1, v_1$  bzw.  $p_2, v_2$  der Druck und das Volumen des Dampfes beim Ein- und

Austritt, so wird dem Dampf außerdem vor der Turbine infolge der nachdrängenden Massen das Arbeitsvermögen  $p_1 \cdot v_1$  erteilt, während hinter der Turbine die Energie  $p_2 \cdot v_2$  von ihm aufgewandt werden muß, um dem nachströmenden Dampf Platz zu schaffen. Die technisch verwertbare Energie ist also nicht gleich ( $u_1 - u_2$ ), sondern

$$(u_1 - u_2) + A (p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2) = i_1 - i_2.$$

Die in den Dampftabellen enthaltenen Werte der Entropie  $s$  und der Erzeugungswärme  $i$  können zahlenmäßig berechnet werden, wenn die Zustandsgleichung des Dampfes bekannt ist. Diese weicht wesentlich von der der idealen Gase ab und muß daher für jeden einzelnen Dampf experimentell bestimmt werden. Einer der Wege, welche zur Aufstellung der Zustandsgleichung führen, ist derjenige über die CLAUSIUSsche Gleichung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -A \cdot T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

in welcher  $c_p$  die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck,  $T$  die absolute Temperatur bedeuten und bei der partiellen Differentiation der linken Seite die Temperatur  $T$  und der der rechten Seite der Druck  $p$  konstant zu halten sind.

Aus der vorstehenden Überlegung erhellt die große wissenschaftliche und technische Bedeutung, welche die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme  $c_p$  des überhitzten Wasserdampfes besitzt. Diese Größe ist daher im Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule München im Verlaufe von über 20 Jahren durch eine Reihe von Untersuchungen bestimmt worden. Entsprechend dem Übergang der Technik zu immer höheren Dampfdrücken wurden die Beobachtungen fortschreitend auf 8, 20, 30 und 120 Atmosphären ausgedehnt und sollen demnächst auf 250 Atmosphären erweitert werden.

Der nachstehende auszugsweise Bericht betrifft diejenigen Beobachtungen, die im Druckbereich von 30–120 at ausgeführt wurden.

<sup>1</sup> Vgl. auch den gleichnamigen Aufsatz in der Z. Ver. dt. Ing. 72, 1733 (1928).



Die Untersuchung geschah nach der bekannten Durchflußmethode. Der im Kessel mittels elektrischer Heizung erzeugte Dampf wurde in einem Vorüberhitzer ebenfalls elektrisch auf eine gewünschte Temperatur erwärmt und darauf in einem Calorimeter mittels genau gemessener elektrischer Energie um eine bestimmte Temperatur weiter erhitzt. Er strömte dann durch einen Kondensator. Das abfließende Wasser wurde gewogen. Aus der stündlich durchgegangenen Dampfmenge, der im Calorimeter zugeführten Wärme und der dadurch hervorgerufenen Temperatursteigerung läßt sich die spezifische Wärme  $c_p$  bei konstantem Druck berechnen.

An Einzelheiten der Versuchsanordnung und der Durchführung der Beobachtungen sei folgendes erwähnt. Der aus einer nahtlos gewalzten Trommel von 70 mm Wandstärke bestehende Kessel hatte ein Wasserverfassungsvermögen von etwa 0,6 cbm. Die Höchstbelastung der elektrischen Heizung betrug 20 kW. — Die Vorüberhitzer und das Calorimeter bestanden aus Rohrschlangen von 9 mm lichter Weite und 1,5 mm Wandstärke. Sie waren mit Aluminium umgossen, damit die außen umgelegte elektrische Heizwicklung die Wärme möglichst ohne unzulässige Überhitzung an den Dampf übertragen konnte. — Beim Calorimeter war dafür Sorge getragen, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfand. Dies geschah in der Weise, daß es von einer Anzahl von elektrischen Schutzheizungen umschlossen war, die in der Umgebung jeder seiner Teile diejenige Temperatur erzeugten, welche es selbst besaß. Hierdurch war es möglich, Wärmeverluste des Calorimeters an die Umgebung vollkommen zu verhindern. — Die Temperaturen wurden im ersten Teile der Versuche mit Thermoelementen, im zweiten mit Widerstandsthermometern gemessen. — Weitere Einzelheiten der Anordnung und Versuchsdurchführung sind in dem obengenannten ausführlichen Bericht in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure enthalten.

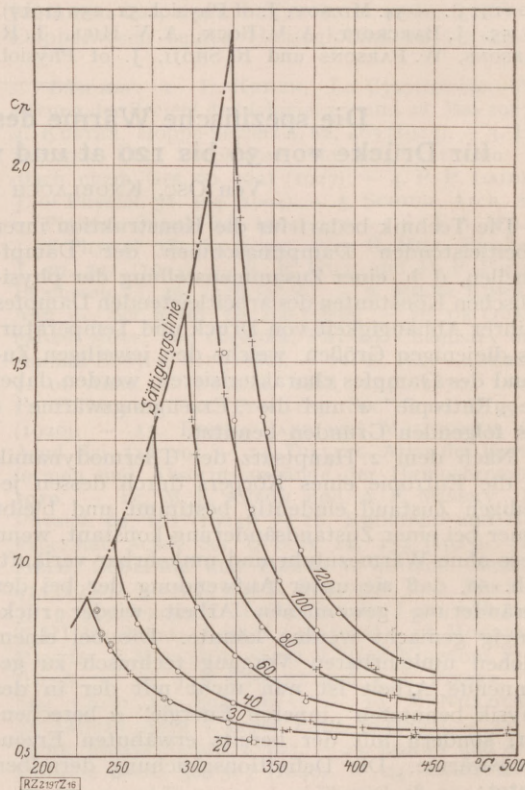
Die Versuche waren deswegen ziemlich zeitraubend, weil die Messungen erst begonnen werden konnten, nachdem die Temperaturverteilung in der ganzen umfangreichen Versuchsanordnung konstant geworden war. Unter günstigen Umständen dauerte dies 2 Stunden, unter ungünstigen die doppelte oder auch dreifache Zeit. Der Beharrungszustand selbst wurde dann etwa 1–1½ Stunden lang beobachtet.

Die Versuche wurden bei 30, 40, 60, 80, 100 und 120 at durchgeführt. Die obere Temperaturgrenze betrug etwa 450°C, die Dampfmenigen 12–15 kg/st. Die Temperatursteigerung im Calorimeter lag zwischen 2 und 14°.

Die Resultate von 62 Versuchen sind in beistehender Abbildung aufgetragen. Die Beobachtungen mit Thermoelementen sind durch o, die

mit Widerstandsthermometern durch + kenntlich gemacht.

Durch die Versuche wurde festgestellt, daß für Drücke zwischen 30 und 120 at ebenso wie bei niedrigeren Drücken die spezifische Wärme bei gegebener Temperatur mit dem Druck wächst. Bei gegebenem Druck nimmt  $c_p$  mit zunehmender Temperatur von einem Höchstwert im Sättigungspunkt ab, und zwar bei steigendem Druck in immer höherem Maße. Bei niedrigeren Drücken folgt auf diese Abnahme von  $c_p$  nach Überschreiten eines



$c_p$ -Isobaren im  $c_p$ - $t$ -Diagramm.

Kleinstwertes wiederum ein Ansteigen. Dieser Kleinstwert verschiebt sich mit zunehmendem Druck zu immer höheren Temperaturen. Er ist bei den neuen Versuchen für 40 at durch die Versuchspunkte noch angedeutet, liegt jedoch bei den darüberliegenden Drücken oberhalb des untersuchten Temperaturbereiches.

Der größte bei Wasserdampf bis jetzt gemessene Wert beträgt bei 120 at und 327°C  $c_p = 1,967$ , ist also etwa doppelt so groß wie der des flüssigen Wassers.

Zahlenmäßig ergibt sich ein recht guter Anschluß der neuen  $c_p$ -Werte an die früher bei niedrigeren Drücken beobachteten.



## Zuschriften.

Der Herausgeber bittet, die *Zuschriften* auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken, bei längeren Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die *Zuschriften* hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

### A theoretical Expression for the life of the Atom in the Metastable state.

According to classical theories, the Abklingungszeit or the life of the excited atom in the metastable state is given by the expression  $T = \frac{3m c^3}{8\pi^2 e^2 \nu^2}$  and for  $\nu = 10^4 \cdot c$  the value is of the order  $10^{-8}$  sec. This expression has been verified by the experiments of Wien and others. As far as our knowledge goes, there is no corresponding theoretical expression for the life of the atom in the metastable states, though experimentally (KANNENSTINE, HERTZ) the life has been found to be of the order of  $10^{-1} \sim 10^{-2}$  sec. The importance of calculating the life has been greatly increased in recent times owing to the recent brilliant work of Bowen on the identification of Nebulium lines.

It is well known – that in the case of transition between states metastable with respect to each other, though there is no change in the electrical moment of the atom, there is a change in the magnetic moment. The radiating atom can therefore be likened to a closed oscillator. It is not very difficult to deduce on this basis a rough expression for the life of the atom in the metastable state. It comes out to be  $T = \frac{3c^5 m^2}{\pi^2 e^2 h \nu^3}$ .

Taking  $\nu = 10^4 \cdot c$ , the value of  $T$  comes out to be  $1,5 \cdot 10^{-1}$  sec., which seems to be of the correct order of magnitude.

University of Allahabad (India), Physics Department, 20th Jan. 1929.

MEGHNAD SAHA. D. S. KOTHARI.

### Über die Konstitution der hochmolekularen Stoffe.

In seinem unter dem gleichen Titel kürzlich veröffentlichten Aufsatz sagt Herr STAUDINGER<sup>1</sup>: „Man verließ diese Auffassung (von den langen Hauptvalenzketten), nachdem SCHERRER und HERZOG bei der Cellulose, KATZ beim gedehnten Kautschuk gezeigt hatten, daß dieselben kristallisiert sind, und nachdem man gefunden hatte, daß die Elementarzelle dieser kristallisierten Körper klein ist.“

Diese Stelle läßt sich schwer anders als so verstehen, daß die Beobachter der Röntgendiagramme diese Veränderung der älteren Auffassung veranlaßt hätten. In Wirklichkeit ist aber in jeder der Arbeiten aus meinem Institut, in der die Beziehung des Röntgendiagramms zur chemischen Konstitution erörtert wurde – zuerst von POLANYI bei Cellulose –, gezeigt worden, daß sich die kleine Elementarzelle sowohl mit langen Ketten wie mit kleinen Molekülen verträgt<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Naturwiss. 17, 141 (1929).

<sup>2</sup> Bei Cellulose: M. POLANYI, Naturwiss. 9, 288 (1921); R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. angew. Chem. 34, 386 (1921) (diese Stelle ist ein etwas älteres wörtliches Autoreferat Polanyis); s. ferner das von mir verfaßte Kapitel „Die Untersuchung der Cellulose mittels Röntgenstrahlen“ in E. HEUSERS Lehrbuch der Cellulosechemie, 3. Aufl. Berlin 1927, S. 266. „Aber auch eine Kettenformel  $(C_6H_{10}O_4)_n$ , wo  $n$  eine sehr große Zahl ist, möglich.“

Bei Seidenfibroin: R. BRILL, Liebigs Ann. 434, 216, 217 (1923).

Herr STAUDINGER begründet seine Bemerkung durch das Zitat meines Vortrages vor der Naturforscher-versammlung in Innsbruck<sup>1</sup>. Ich habe aber diese – im Hinblick auf das Röntgendiagramm – einseitige Darstellung, die unter dem Eindruck chemischer Befunde von KARRER, PRINGSHEIM, HESS, BERGMANN entstand, unmittelbar darauf in einer Mitteilung mit K. WEISSENBERG<sup>2</sup> richtiggestellt. In dieser Arbeit, in der neuerlich die „Möglichkeit von Konstitutionsformeln, die über die Elementarzelle hinausgehen und sich durch den ganzen Krystall erstrecken“ erörtert wurde, ist auch die Unbrauchbarkeit des klassischen Molekülbegriffes bei den hochmolekularen Verbindungen betont und eine Nomenklatur vom Standpunkt der geometrischen Strukturtheorie, wie sie WEISSENBERG entwickelt hat, vorgeschlagen worden<sup>3</sup>.

Berlin-Dahlem, den 15. März 1929. R. O. HERZOG.

### Die Natur der Höhenstrahlung.

Vor kurzem haben wir an dieser Stelle eine neue Methode für Absorptionsuntersuchungen an Corpuscularstrahlen angegeben, welche besonders für die durch  $\gamma$ -Strahlen ausgelöste diffuse Elektronenstrahlung Vorteile bietet<sup>4</sup>. Die zu untersuchenden Strahlen durchlaufen zwei hintereinandergestellte Zähler, etwa zwei GEIGER-MÜLLERSche Zählrohre ( $Z_1$  und  $Z_2$  der Fig.), zwischen welche die Absorberschicht  $A$  gebracht werden kann. Jedes Strahlenteilchen, welches durch beide Zählrohre geht, bringt sie zu gleichzeitigem Ansprechen. In der Registrierung der beiderseitigen Elektrometerausschläge zeigen sich also Koinzidenzen, und diese werden als Funktion der Absorberdicke ausgezählt.

Die Richtigkeit dieses Meßprinzips konnte durch

Beim Chitin hat H. W. GONELL, (Z. physiol. Chem. 152, 30 (1926), ausdrücklich nur „rein geometrische Strukturmöglichkeiten“ besprochen.

<sup>1</sup> Naturwiss. 12, 958 (1924).

<sup>2</sup> Kolloid-Z. 37, 24 (1925). In dieser Mitteilung ist im Anschluß an die kristallographischen Untersuchungen K. WEISSENBERGS die Verkettung und Vernetzung der Moleküle als Strukturprinzip bereits erwähnt, die auch Herr STAUDINGER, Z. angew. Chem. 42, 37, 67 (1929), neuerdings bei den „Makromolekülen“ erörtert. K. WEISSENBERG hatte schon früher in meinem Institut, in Fortführung und Erweiterung der Diskussion des Cellulosediadagramms durch POLANYI, eine allgemeine Molekulartheorie der Krystalle auf Grundlage der geometrischen Strukturtheorie von SCHOENFLIES entwickelt und gezeigt, daß mit dem Röntgenogramm des Krystalls Mikro-, Ketten-, Netz- und Raumgitterbausteine verträglich sind, sobald man sich lediglich auf die streng geometrische Strukturtheorie stützt.

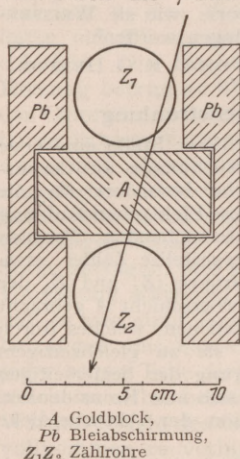
<sup>3</sup> In meinen späteren Arbeiten wurde der Begriff „Molekül“ bzw. „Molekulargewicht“ stets unter ausdrücklichem Hinweis auf diese Stelle (zumeist in Anführungszeichen) in diesem Sinne gebraucht. Vgl. R. O. HERZOG und W. JANCKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2487 (1926), bes. Helvet. chim. Acta 11, 529 (1928).

Bei den Skleroproteinen ist die Annahme, daß sie nicht aus Polypeptidketten bestünden, durch chemische Beobachtungen begründet worden.

<sup>4</sup> Naturwiss. 16, 1044 (1928).



eine Versuchsreihe an der Sekundärstrahlung der RaCy-Strahlung bestätigt werden. Um hierbei den Einfluß der Höhenstrahlung möglichst herabzudrücken, mußten verhältnismäßig kleine Zählrohre horizontal nebeneinandergestellt werden, da bei vertikaler Anordnung die Höhenstrahlung erheblich mehr Koinzidenzen ergibt<sup>1</sup>. Ferner wurden wegen der geringen Durchdringungsfähigkeit der Sekundärelektronen von RaCy die einander zugekehrten Hälften der Zählrohre aus dünner Aluminiumfolie hergestellt. Ein schwaches Radiumpräparat aus größerer Entfernung erzeugte dann eine beträchtliche Anzahl von Koinzidenzen, die rasch abnahmen, wenn Aluminiumfolien zunehmender Dicke zwischen die Zählrohre gebracht wurden. Mit 1 mm Blei waren die Koinzidenzen praktisch verschwunden, wie es dem bekannten Durchdringungsvermögen der Sekundärelektronen von RaCy entspricht. Die Koinzidenzen wurden also nicht unmittelbar durch die  $\gamma$ -Strahlen, sondern erst durch die



Sekundärelektronen hervorgerufen. Um daher den Einfluß gewöhnlicher radioaktiver Strahlungen auf die Koinzidenzzahl auszuschalten, genügt es bereits, die Wände der Zählrohre wenige Millimeter stark zu wählen.

Für die entsprechenden Versuche an der Höhenstrahlung diente die in der Figur dargestellte größere und vertikal aufgestellte Anordnung, welche allseitig mit 5 cm Eisen + 6 cm Blei gepanzert war. Nachdem mit 1 und 4 cm Blei als Absorber keine deutliche Abnahme der Koinzidenzen festzustellen war, wurde ein

Goldblock von 4,1 cm Dicke benutzt. Aber auch dieser brachte keine merkliche Abnahme hervor (erste Zeile der nebenstehenden Tabelle). Hiernach mußte das Durchdringungsvermögen der Koinzidenzen erzeugenden Strahlung mindestens etwa ebenso groß sein wie das der Höhenstrahlung selbst. Diese Versuche wurden in dem unteren Stockwerk des sehr massiven Hauptgebäudes der Reichsanstalt ausgeführt; die Höhenstrahlung hatte dabei eine Materieschicht von insgesamt etwa 3 m Wasseräquivalent zu durchsetzen, bevor sie auf die Zählrohre traf, war mithin bereits erheblich gehärtet. Wenn demnach, wie wir nunmehr vermuteten, der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung selbst für die Abnahme der Koinzidenzen maßgebend war, so wären sehr langwierige Versuche nötig gewesen, um dies mit Sicherheit festzustellen.

Deshalb brachten wir nunmehr unsere Apparatur auf den Dachboden des Gebäudes unter ein Oberlichtfenster und ließen die Decke des Panzers fort, um mit möglichst ungefilterter Höhenstrahlung zu arbeiten. Die Wiederholung der Versuche brachte nunmehr das in der 2. Zeile der Tabelle aufgeführte Ergebnis: eine deutliche Abnahme der Koinzidenzen bei Einschaltung des Goldblocks. Die Abnahme entspricht einem

Massenabsorptionskoeffizienten  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Au} = 3,6 \cdot 10^{-3}$ , welcher durchaus in dem Bereich der bisher gemessenen Werte für die ungefilterte Höhenstrahlung liegt. Die

<sup>1</sup> W. KOLHÖRSTER, Naturwiss. 16, 1044 (1928).

Abnahme der Koinzidenzen erfolgt also gemäß der Absorptionskurve der Höhenstrahlung selbst.

Sollte nach der hergebrachten Vorstellung die Höhenstrahlung eine  $\gamma$ -Strahlung sein, so dürften nur zwei Erklärungsmöglichkeiten für dieses Ergebnis in Frage kommen. Einmal könnte man annehmen, daß die Sekundärelektronen dieser  $\gamma$ -Strahlung zufällig gerade das Durchdringungsvermögen besitzen, welches an der Höhenstrahlung selbst gemessen worden ist. In diesem Falle wäre es wohl das nächstliegende, alle bisher bekannten Wirkungen der Höhenstrahlung dieser Corpuscularstrahlung zuzuschreiben; dann bliebe aber für die Annahme einer besonderen primären  $\gamma$ -Strahlung fürs erste überhaupt kein zwingender Anlaß. Indessen dürfte es nach bekannten Erfahrungen sehr unwahrscheinlich sein, daß die sekundäre Corpuscularstrahlung nicht erheblich weicher sein sollte als die auslösende  $\gamma$ -Strahlung (vgl. den oben angeführten Radiumversuch), wenn auch Extrapolationen in dieses experimentell bisher noch völlig unerforschte Energiegebiet mit einiger Vorsicht aufzunehmen sind. Die zweite Möglichkeit wäre die, daß ein und derselbe  $\gamma$ -Höhenstrahl in den Zählern oder in deren Umgebung gleichzeitig zwei Elektronen auslöst, von denen je

Filterung	Ohne Absorber			Mit 4,1 cm Gold			Abnahme in % $\pm$ mittl. Fehler	Masen- absorptionskoeff. $\frac{\mu}{\rho} \pm$ mittl. Fehler
	Registrier- dauer Min.	Zahl der Koinzidenzen	Koinzidenzen pro Min.	Registrier- dauer Min.	Zahl der Koinzidenzen	Koinzidenzen pro Min.		
100 cm Betondecke + 6 cm Pb + 5 cm Fe	216	361	1,67	216	365	1,65	$1,4 \pm 7,4$	$(0,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
O	360	987	2,74	360	734	2,06	$24,7 \pm 4,2$	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$

eines in einen der Zähler eintritt; in diesem Falle wäre nämlich die Abnahme der Koinzidenzen proportional der Höhenstrahlungsintensität verständlich. Aber auch diese Möglichkeit scheidet aus, denn hierfür war die Häufigkeit der Koinzidenzen viel zu groß: sie betrug im Mittel 7,2% der Ausschläge des unteren Zählers<sup>1</sup>. Dies ist nun gerade der Prozentsatz, welcher nach den geometrischen Bedingungen etwa zu erwarten war, wenn die Strahlung isotrop ist und jeder in ein Zählrohr eintretende Einzelstrahl diesen mit 100% Wahrscheinlichkeit zum Ansprechen bringt<sup>2</sup>. Für eine  $\gamma$ -Strahlung ist dies nach allen vorliegenden Erfahrungen ausgeschlossen, für eine Corpuscularstrahlung dagegen sehr plausibel (vgl. den Radiumversuch).

Diesem ganzen Befunde glauben wir die Deutung geben zu müssen, daß die Höhenstrahlung, wenigstens soweit sie sich in den bisher beobachteten Erscheinungen äußert, keine  $\gamma$ -Strahlung, sondern eine Corpuscularstrahlung ist.

Die Frage nach der Herkunft der Höhenstrahlung wird durch das gewonnene Ergebnis auf eine neue Grundlage gestellt. Hierauf sowie auf Einzelheiten, Vorteile der Methode, Diskussion der Ergebnisse und weitere Probleme soll in der ausführlichen Veröffentlichung

<sup>1</sup> Durch Verkleinerung des Abstandes der beiden Zählrohre konnte der Bruchteil der Koinzidenzen auf 23% gesteigert werden.

<sup>2</sup> Die Herren GEIGER und MÜLLER, welche unabhängig von uns Koinzidenzversuche angestellt haben, teilten uns freundlichst mit, daß nach besonders zu diesem Zwecke angestellten Experimenten das Zählrohr auf Elektronen völlig quantitativ anspricht.



lichung in der Zeitschrift für Physik eingegangen werden; erwähnt sei nur noch, daß einfach geladene Teilchen (Elektronen oder Protonen), welche, aus dem Weltenraum kommend, die Atmosphäre senkrecht durchdringen sollen, mindestens eine Energie von etwa  $10^9$  e-Volt haben müssen,  $\alpha$ -Strahlen noch erheblich mehr.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat der eine von uns (K.) für die Überlassung von Apparaten zu danken.

Berlin - Charlottenburg, Physikalisch - Technische Reichsanstalt; Berlin-Potsdam, Meteorologisch-magnetisches Observatorium. März 1929.

W. BOTHE. W. KOLHÖRSTER.

### Zur Individualität der Verdünnungswärmen starker Elektrolyte.

Durch neuere Messungen<sup>1</sup> am LiF und KNO<sub>3</sub> ist sichergestellt, daß die integralen Verdünnungswärmen<sup>2</sup>  $V_c$  starker Elektrolyte auch unterhalb  $n_{100}$  (1-1-w.) individuelle Unterschiede zeigen. Und zwar sind hier die  $V_c$ -Werte um so größer

(LiF > KF, LiF > LiBr, KF > KCl > KNO<sub>3</sub>, KCl > CsCl),

je kleiner der wahrscheinliche Ionendurchmesser  $a$  ( $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ;  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ )

ist. Ferner ist  $V_c$  von LiF und CaSO<sub>4</sub><sup>1</sup> deutlich größer, als die mit  $\frac{dD}{dT} = -0,337^2$  nach dem Grenzesetz<sup>3</sup> der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ( $a = 0$ )

$$V_c = -0,239 \cdot 10^{-7} \cdot \sum v_i z_i^2 \cdot \frac{N \varepsilon^2}{2D} \cdot \kappa \cdot \left[ 1 + \frac{T dD}{D dT} \right] \frac{\text{cal}}{\text{Mol}},$$

wobei  $\kappa = \sqrt{c} \cdot \left[ \frac{4\pi \varepsilon^2 N \cdot \sum v_i z_i^2}{D k T \cdot 1000} \right]^{1/2}$  (1)

berechneten, durch interionische Kräfte bedingten theoretischen Werte, die für Salze gleichen Typs gleich groß sein sollten. (Als — — — gezeichnet).

Nach der zweiten Näherung

$$\left( a \neq 0, \frac{da}{dT} = 0 \right)$$

$$V_c = -0,239 \cdot 10^{-7} \cdot \sum v_i z_i^2 \cdot \frac{N \varepsilon^2}{2D} \cdot \frac{\kappa}{1 + a\kappa} \cdot \left[ 1 + \frac{T dD}{D dT} \right] \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}, \quad (2)$$

$\kappa$  wie oben,

sind zwar individuelle Unterschiede denkbar; es müßten aber zur Erklärung positiver Abweichungen von (1) negative  $a$ -Werte<sup>4</sup> angenommen werden.

Nun läßt sich, analog den von T. H. GRONWALL, V. K. LAMER und K. SANDVED<sup>5</sup> durch Berücksichtigung der höheren Glieder verbesserten Formeln der Aktivitätskoeffizienten, für  $V_c$  eines  $z$ - $z$ -wertigen Elektrolyten ( $a_{\text{Kat.}} = a_{\text{An.}} = a$ ) ableiten:

<sup>1</sup> E. LANGE, P. A. LEIGHTON und J. MONHEIM, bisher unveröffentlicht, genauere Angaben später.

<sup>2</sup> Frühere Messungen: E. LANGE und G. MESSNER, Naturwiss. 15, 521 (1927); Z. Elektrochem. 33, 431 (1927); E. LANGE und P. A. LEIGHTON, Z. Elektrochem. 34, 569 (1928). S. a. Physik. Z. 29, 760 (1928).

<sup>3</sup> N. BJERRUM, Z. physik. Chem. 119, 157 (1926); Trans Farad. Soc. 23, 357 (1927); P. GROSS und O. HALPERN, Physik. Z. 26, 403 (1925).

<sup>4</sup> Vgl. auch N. BJERRUM a. a. O.

<sup>5</sup> Physik. Z. 29, 358 (1928).

$$V_c = RT \left[ \sum_{m=1}^{\infty} \left( \frac{\varepsilon^2 z^2}{D a k T} \right)^{2m-1} \cdot X_{2m-1} - \frac{\varepsilon^2 z^2}{D a k T} \right] \cdot \left[ 1 + \frac{T dD}{D dT} \right] \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}, \quad (3)$$

wobei  $X_1, X_3, X_5$  letzterer Arbeit zu entnehmen, ferner  $\frac{da}{dT} = 0, \frac{dD}{dc} = 0, D_{25^\circ} = 79$  angenommen ist. Diese

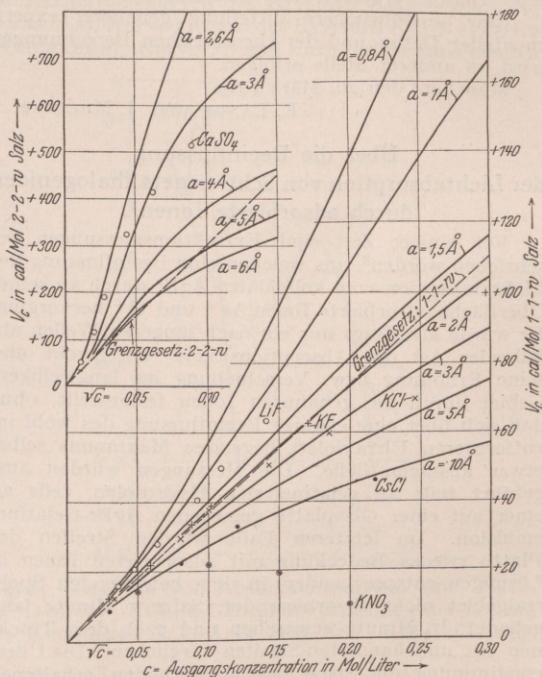


Fig. 1. Theoretische und experimentelle  $V_c$ -Werte<sup>1</sup> bei 25,0° C.

graphisch veranschaulichte Beziehung besagt folgendes: Von extremen  $a$ -Werten abgesehen, geht (3) erst bei äußerst kleinen Konzentrationen (1-1-w.:  $c < 10^{-4}$  norm.) asymptotisch in (1) über. Bei etwas höheren, experimentell zugänglichen Konzentrationen (1-1-w.:  $c > n_{1000}$ ) sind je nach  $a$  individuell verschiedene  $\pm$  Abweichungen von (1) zu erwarten. Mit steigendem  $a$  nähert sich (3) dem Ausdruck (2). Die Annahme negativer  $a$ -Werte für positive Abweichungen gegenüber (1) ist also unnötig, dagegen sind gefundene negative  $V_c$ -Werte auch durch noch so große  $a$ -Werte mittels (3) nicht zu erklären. Für 1-1-wertige Salze kann allerdings bei mittlerem  $a$ , günstigstenfalls bei  $a \approx 2 \text{ \AA}$  bis zu 0,04 normal, mehr oder weniger Übereinstimmung von (3) mit (1) auftreten. Im 2-2-wertigen Fall sollten die  $V_c$ -Werte bei mittleren, wahrscheinlichen  $a$ -Werten in den bis jetzt erreichten Verdünnungen höher als die nach (1) berechneten  $V_c$  liegen.

Auf diese Weise lassen sich also die gefundenen Ab-

<sup>1</sup> In den theoretischen  $V_c$ -Werten kann wegen des unsicheren  $\frac{dD}{dT}$  ein gemeinsamer Unsicherheitsfaktor, in den experimentellen Werten können wegen der Extrapolation auf  $c = 0$  geringe, für jedes Salz individuelle, additive Unsicherheiten (vor allem für CaSO<sub>4</sub>) enthalten sein.



stufungen der mit  $\alpha$  antipaten  $V_e$ -Werte erklären. Die  $V_e$ -Kurve von  $\text{CaSO}_4$  scheint in äußerster Verdünnung, der Theorie entsprechend, in den Grenzwert umzubiegen. Die negativen Neigungen mancher beobachteter  $V_e$ -Kurven, vor allem beim  $\text{KNO}_3$ , sind allein nach (3) nicht zu verstehen, vielleicht aber, wenn

$$\frac{dD}{dc} \neq 0, \quad \frac{da}{dT} \neq 0$$

oder Dissoz. Wärmen<sup>1</sup> angenommen werden.

Eine ausführlichere Mitteilung genauerer experimenteller Daten und der theoretischen Berechnungen wird an anderer Stelle erfolgen.

München, den 20. März 1929.

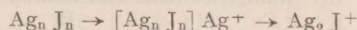
E. LANGE und J. MEIXNER.

### Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Schwermetallhalogeniden durch adsorbierte Ionen<sup>2</sup>.

Vor einiger Zeit sind Extinktionsmessungen beschrieben worden<sup>3</sup>, aus welchen eine Beeinflussung der Lichtabsorption vom kolloidalen AgBr durch an seiner Oberfläche adsorbierte Ionen  $\text{Ag}^+$  und  $\text{I}^-$  hervorging. Es wurde allerdings nur ein nach längeren Wellen abfallender Ast der Absorptionskurve untersucht und seine Erhöhung bzw. Verschiebung ins langwelligere Gebiet durch die genannten Ionen festgestellt, ohne daß sich über eine etwaige Beeinflussung des wohl im entfernteren Ultraviolett liegenden Maximums selbst etwas aussagen ließe. Die Messungen wurden ausgeführt teils an gelatinefreien Hydrosolen, teils an einer auf einer Glasplatte gegossenen AgBr-Gelatineemulsion. Im letzteren Falle wurden Streifen der Platte zwecks Bedeckung mit adsorbierten Ionen in Lösungen entsprechender, in dem betreffenden Spektralgebiet nicht absorbierender, Salze 1 Minute lang gebadet,  $\frac{1}{2}$  Minute gewaschen und nach dem Trocknen mit unbehandelten Streifen verglichen. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate zeigte, daß die Gegenwart der Gelatine den Effekt in qualitativer Hinsicht nicht beeinflusst. Deshalb wurden alle weiteren Versuche nur an den ganz wesentlich beständigeren Gelatineemulsionen ausgeführt und es konnte eine ganz analoge Beeinflussung wie beim AgBr nachgewiesen werden, beim  $\text{PbJ}_2$  durch  $\text{Pb}^{++}$ . In allen genannten Fällen wird durch die adsorbierten, die Anionen stark deformierenden nichtedelgasähnlichen Kationen eine *Erhöhung* der Extinktion herbeigeführt.

Im Falle von AgJ, das sich in hochdisperser Form erhalten läßt, wodurch die Streustrahlung, die sich über die eigentliche Absorption überlagert, eine relativ geringe Rolle spielt, gelang es nun, Messungen auf beiden Seiten eines bei  $420 \text{ m}\mu$  liegenden Maximums<sup>4</sup> der Absorptionskurve auszuführen. Es zeigte sich, daß durch am AgJ adsorbierte  $\text{Ag}^+$  sowohl das Maximum, ohne daß seine spektrale Lage merklich verschoben wird, als auch die auf beiden Seiten des Maximums liegenden Äste der Absorptionsbande eine Erhöhung (bis um etwa 40% nach Behandeln mit  $\text{n}/20 \text{ AgClO}_4$ ) erfahren. Durch Adsorption von  $\text{Ag}^+$

am AgJ-Gitter läßt sich somit die Zahl der in demjenigen Zustand befindlichen Atome bzw. die Zahl derjenigen Quantenübergänge vergrößern, die für die betreffende Bande verantwortlich sind. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß diese Quantenübergänge die lechtelektrische Leitfähigkeit<sup>1</sup> und die photochemische Zersetzung<sup>2</sup> von AgJ bedingen. Dabei ist folgendes bemerkenswert. Die Adsorption von  $\text{Ag}^+$  am AgJ kann als die Bildung von  $[\text{Ag}_n \text{J}_n] \text{Ag}^+$  formuliert und als ein Zwischenstadium bei der Auflösung von AgJ in Silbersalzlösungen unter Bildung der komplexen Ionen  $\text{Ag}_2\text{J}^+$  aufgefaßt werden. Während aber in jenem Zwischenstadium die Absorption im Sichtbaren stärker ist als in reinem AgJ, absorbiert nach H. FROMHERZ und W. MENSCHICK<sup>3</sup>  $\text{Ag}_2\text{J}^+$  im Sichtbaren praktisch gar nicht und das erste ultraviolette Maximum seiner Absorptionskurve liegt erst bei  $245,5 \text{ m}\mu$ . Geht man nun von freien Ionen  $\text{Ag}^+$  und  $\text{J}^-$  aus, betrachtet alle ihre Bindungszustände vom Standpunkte der Veränderung (Deformation) der Elektronensysteme der Ionen und berücksichtigt, daß in Schwermetallhalogeniden die Lichtwirkung an den Elektronen der durch die edelgasunähnlichen Kationen mehr oder weniger stark deformierten Anionen angreift<sup>4</sup>, so kann man die erwähnten Befunde auch folgendermaßen formulieren: bei dem Übergang



findet in der ersten Phase eine Lockerung (im Sinne der Absorption), in der zweiten eine Verfestigung der Elektronenhülle zumindest eines Teiles der Jodionen statt.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Physik.-chem. Abteilung, den 25. März 1929. K. FAJANS und G. KARAGUNIS.

### Optische Beziehungen zwischen Alkalihalogenid- Phosphoren und Komplexsalzlösungen.

Alkalihalogenidphosphore entstehen durch Einbau von Spuren von Schwermetallionen (z. B.  $\text{Ag}^-$ ,  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Pb}^-$ ,  $\text{I}^-$ -Ionen) in das Gitter von Alkalihalogenidkristallen. POHL und seine Mitarbeiter<sup>5</sup> konnten zeigen, daß für die optische Erregbarkeit der Phosphore charakteristische Absorptionsbanden im entfernteren Ultraviolett verantwortlich sind, die zwar in erster Näherung denen von reinen Kristallen der beigemengten Salze entsprechen, aber sich von ihnen in charakteristischer Weise, insbesondere durch eine wesentlich größere, bei festen Salzen ganz ungewöhnliche Schärfe unterscheiden.

Letzterer Umstand sprach dafür, daß diesen Absorptionsbanden und somit auch der optischen Erregbarkeit der Phosphore ein ganz definierter chemischer Zustand entspricht. Nun ist nach GUDDEN und POHL<sup>6</sup>

<sup>1</sup> H. SCHOLL, Ann. Phys. 16, 207, 421 (1904).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. J. M. EDER, Photochemie, S. 248 (1906).

<sup>3</sup> Vgl. die folgende Mitteilung und Z. physik. Chem. B 2 (im Druck befindlich).

<sup>4</sup> Vgl. z. B. K. FAJANS und W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. 28, 499 (1922). — K. FAJANS und W. STEINER, Z. physik. Chem. 125, 307 (1927). — K. FAJANS, in Eders Handb. d. Photogr. 2, 633 (1926).

<sup>5</sup> R. HILSCH, Z. Physik 44, 421, 860 (1927). — A. SMAKULA, Z. Physik 45, 1 (1927). — R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik 48, 384 (1928). — A. M. MAC MAHON, Z. Physik 52, 336 (1928). — R. W. POHL, Naturwiss. 16, 477 (1928).

<sup>6</sup> B. GUDDEN und R. W. POHL, Z. Physik 16, 42 (1923).

<sup>1</sup> S. hierzu W. NERNST, Z. Elektrochem. 33, 428 (1927).  
<sup>2</sup> Die ausführliche Arbeit wird in der Z. physik. Chem. B erscheinen.

<sup>3</sup> K. FAJANS, H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, Z. Elektrochem. 33, 548 (1927). — H. FROMHERZ, Z. physik. Chem. B 1, 324 (1928). — H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, Z. physik. Chem. B 1, 346 (1928).

<sup>4</sup> Vgl. C. SCHELL, Ann. Phys. 35, 695 (1911). — R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik 48, 391 (1928).



für das Zustandekommen lichtelektrischer Leitung bei reinen Salzen das Zusammenwirken eines stark deformierenden, nichtedelgasähnlichen Kations mit einem deformierbaren Anion (im Sinne von FAJANS<sup>1</sup>) notwendig, und auch bei den Phosphoren war anzunehmen, daß die optische Erregbarkeit auf die Wirkung nichtedelgasähnlicher Kationen zurückgeführt werden kann<sup>2</sup>. Ist ein solches Ion in ein Alkalihalogenidgitter eingebaut, so befinden sich die ihm unmittelbar benachbarten Halogenionen des Gitters in einem asymmetrischen Kraftfeld, da sie an der andern Seite an wenig deformierende Alkaliionen grenzen. Auf die chemischen Auswirkungen dieser „Gitterstörungen“ weisen nun die Verhältnisse in konzentrierten Elektrolytlösungen hin, wo ähnliche Kräfte vorhanden sind. Dasselbst bilden sich unter der Wirkung nahe benachbarter Ionen aufeinander Assoziationsprodukte. Das gilt insbesondere für die Schwermetallsalze: diese lösen sich (z. B. AgCl, CuCl in Wasser schwerlöslich) in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen unter Bildung von Komplexionen ( $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$ ), die ihrerseits wiederum auf die stark polarisierende Wirkung der Schwermetallkationen auf die Anionen zurückzuführen ist.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß das Auftreten der charakteristischen Absorptionsbanden und damit der optischen Erregbarkeit von Phosphoren durch Zusatz von Spuren von Schwermetallsalzen zu Alkalihalogeniden auf einem analogen Vorgang beruht wie die Assoziation der Atomionen zu Komplexionen in konzentrierten Lösungen.

Auf Grund dieser Überlegungen wurden die Extinktionskurven der komplexen Lösungen von Silberhalogenid und Cuprohalogenid in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen durchgemessen und mit den Absorptionskurven der entsprechenden, von SMAKULA und von MAC MAHON untersuchten Krystallphosphore: Alkalihalogenid + Silberhalogenid und Alkalihalogenid + Kupferhalogenid<sup>3</sup> verglichen.

Die Extinktionskurven der reinen Komplexe wurden durch graphische Subtraktion der Extinktionskurven der reinen Alkalihalogenidlösungen von denjenigen der komplexen Lösungen erhalten.

Der Vergleich der Extinktionskurven der Krystalle und der Lösungen ergab folgendes:

1. Die Absorptionsbanden der komplexen Alkalihalogenidlösungen von Silbersalzen und Cuprosalzen stimmen in Form, Lage und Schärfe der Banden im wesentlichen mit denen der entsprechenden Krystalle überein. Die Banden sind nur ca. 6–10 m $\mu$  nach Rot verschoben, was auf den verschiedenen Einfluß der Umgebung in Krystall und Lösung zurückzuführen ist. (Die Absorptionsbanden der reinen Alkalihalogenid-

lösungen sind gegenüber denen der Alkalihalogenidkrystalle sogar um ca. 30 m $\mu$  nach Rot verschoben.)

2. Aus dem Verhältnis der Höhe der Absorptionsbanden in den Krystallen und in den Komplexlösungen geht hervor, daß nur 0,2–2% der dem Schmelzfluß der Krystalle beigemengten Schwermetallsalze in das Gitter in optisch wirksamer Form eingebaut wurden; dies steht in Einklang mit dem Befund von POHL und BREDIG<sup>1</sup>.

Zur Orientierung sind in der beigegebenen Figur die Extinktionskurven des Krystalls NaCl + 0,6% Ag (SMAKULA), Kurve 1b bzw. des Krystalls KCl + 1,0% Cu (MACMAHON), Kurve 2b und dazu die entsprechenden

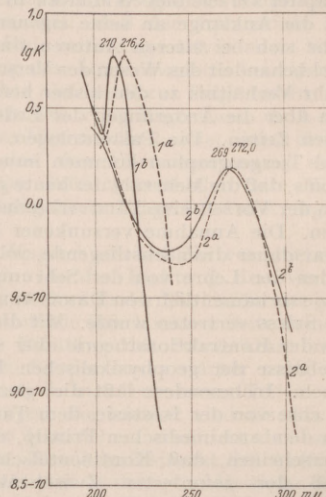


Fig. 1. Vergleich von Absorptionskurven eines NaCl-Ag- (1b) bzw. KCl-Cu-Phosphors (2b) mit einer Lösung des Komplexes NaCl-AgCl (1a) bzw. KCl-CuCl (2a).

Extinktionskurven des Komplexes von NaCl + AgCl von der Konzentration  $c = 1,41 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lit<sup>2</sup> (Kurve 1a) bzw. des Komplexes von KCl + CuCl von der Konzentration  $c = 1,95 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lit<sup>3</sup> (Kurve 2a) aufgetragen (Abszisse: Wellenlänge in m $\mu$ ; Ordinate:  $\lg K$ ; K ist nach POHL definiert durch  $J = J_0 \cdot e^{-Kd}$ ; d in mm). Die Übereinstimmung der Kurven ist evident.

Diese optischen Befunde beweisen also, daß dem Vorgang der Komplexsalzbildung in konzentrierten Lösungen ein ganz analoger Prozeß in den Krystallphosphoren entspricht, und daß darin die chemische Ursache der für die Phosphore charakteristischen Absorptionsbanden zu suchen ist.

Die ausführliche Arbeit erscheint in Z. physik. Chem. B 2.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Physik.-chem. Abteilung, den 25. März 1929.

H. FROMHERZ und W. MENSCHICK.

<sup>1</sup> M. A. BREDIG, Z. Physik 46, 73 (1927).

<sup>2</sup> Die Konzentrationen sind so gewählt, daß die Absorptionsmaxima in Lösung und Krystall die gleiche Höhe haben.

## Besprechungen.

WEGENER, ALFRED, Die Entstehung der Kontinente und Ozeane. (Die Wissenschaft. Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik. Bd. 66. Herausgeg. v. WILHELM WESTPHAL.) 4. Aufl. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1929. X, 231 S.,

63 Abbild. u. Kartenskizzen. 14 × 22 cm. Preis geh. RM 10.—, geb. RM 12.—.

Seitdem der Verfasser 1912 zum ersten Male mit seiner neuen Kontinent-Verschiebungstheorie an die Öffentlichkeit trat, ist dieselbe Gegenstand eingehender



Diskussion gewesen. Zuerst wurde sie vielfach, zum Teil mit einer gewissen Entrüstung, von berufener und unberufener Seite abgelehnt. Aber es läßt sich nicht verkennen, daß immer neue Tatsachen bekannt werden, die zu ihrem Gunsten sprechen, und daß die Zahl ihrer Anhänger entschieden im Wachsen begriffen ist. Die Theorie hat im Laufe der Jahre eine Reinigung, Verfeinerung und Befestigung erfahren, so daß sie jetzt als gesichert gelten darf.

Die vierte Auflage des Werkes gibt einen klaren Überblick über den gegenwärtigen Stand der Frage, die erhobenen Einwände und die erfolgten Bestätigungen. Im ersten Kapitel verzeichnet WEGENER in gewisserhafter Weise die Anklänge an seine eigenen Vorstellungen, welche sich bei älteren Autoren finden. Das zweite Kapitel behandelt das Wesen der Verschiebungstheorie und ihr Verhältnis zu den bisher herrschenden Vorstellungen über die Änderungen der Erdoberfläche in geologischen Zeiten. Die Paläontologen, sowie die Pflanzen- und Tiergeographen kommen immer wieder zu dem Ergebnis, daß die Mehrzahl der heute getrennten Kontinente in der Vorzeit eine Landverbindung gehabt haben müßten. Die Annahme versunkener Zwischenkontinente war daher die nächstliegende, solange man auf dem Boden der Lehre von der Schrumpfung der Erde stand, wie sie namentlich von DANA, ALBERT HEIM und EDUARD SUSS vertreten wurde. Mit diesem Vorstellungskreis der Kontraktionstheorie aber stehen die neueren Ergebnisse der geophysikalischen Forschung in Widerspruch. Insbesondere läßt die, grundsätzlich anerkannte Lehre von der Isostasie, dem Tauchgleichgewicht nach dem archimedischen Prinzip, es als ausgeschlossen erscheinen, daß Kontinentalschollen von dem Ausmaß der geforderten Zwischenkontinente unbelastet bis zum Boden der Tiefsee sinken oder der umgekehrte Vorgang eintritt. Amerikanische Geologen ersetzten daher die Kontraktionstheorie durch die Annahme einer Permanenz der Ozeane und Kontinentalschollen. Die Anschauungen der Biologen und der Geologen stehen also in einem unlösbar scheinenden Widerspruch, den erst die Theorie WEGENERS beseitigt. Er erklärt die, sowohl bei den versunkenen Landbrücken, als auch bei der Permanenztheorie als selbstverständlich betrachtete Annahme, daß die relative Lage der Kontinentalschollen zueinander sich nicht geändert habe, für falsch und behauptet, daß die Kontinente sich verschoben haben müßten. Noch im Jungkarbon hätten die gesamten Festländer einen einzigen zusammenhängenden Mutterkontinent gebildet, der sich in mehrere Teile spaltete, die dann, wie die Stücke einer geborstenen Eisscholle im Wasser, im Laufe der Jahrmillionen immer weiter voneinander abrückten. Erdkarten aus dem Jungkarbon, dem Eozän und dem Alt-Quartär veranschaulichen diesen Abspaltungsprozeß. Sowohl der Lehre von den ehemaligen Landverbindungen als auch der Permanenztheorie wird nunmehr Genüge geleistet durch die Formulierung: Landverbindungen, aber nicht durch später versinkende Zwischenkontinente, sondern durch Berührung der heute getrennten Festlandsschollen; Permanenz, nicht der einzelnen Ozeane und Kontinente, sondern des Tiefenareals und des Kontinentalareals im ganzen.

Diese neuen Vorstellungen werden nun ausführlich begründet, und im 3. bis 7. Kapitel die geodätischen, geophysikalischen, geologischen, paläontologischen und biologischen, sowie paläoklimatischen Argumente im einzelnen erörtert. Nur einiges wenige kann aus der reichen Fülle des Beweismaterials hier gewürdigt werden.

Von besonderer Bedeutung sind die *geodätischen Argumente*, weil die behauptete Fortdauer der Konti-

nentverschiebung in der Gegenwart sich durch geographische Ortsbestimmungen einwandfrei nachweisen lassen muß. Aus dem Zeitpunkt der Abtrennung und der heutigen Entfernung der beiden abgespaltenen Teile voneinander berechnet WEGENER die Größenordnung der jährlichen Bewegung.

Am schnellsten ist diese bei der Westwanderung Grönlands, die 18–36 m pro Jahr betragen soll. Astronomische Längenbestimmungen an der grönländischen Ostküste in den Jahren 1823, 1870 und 1907 ergeben Werte zwischen 9 und 32 m pro Jahr. Aber die Zuverlässigkeit der älteren Messungen wurde angezweifelt, und die dänische Gradmessung hat daher bei Kornok an der Westküste Grönlands 1922 und 1927 Längenbestimmungen mit funktentelegraphischer Zeitübertragung ausführen lassen, welche folgendes Resultat ergaben:  $1922 = 3^{\text{h}}24^{\text{m}} 22.5^{\text{s}} \pm 0.1^{\text{s}}$  W. v. Gr.,  $1927 = 3^{\text{h}}24^{\text{m}} 23.405^{\text{s}} \pm 0.008^{\text{s}}$  W. v. Gr. Es ergibt sich somit eine Vergrößerung der Längendifferenz gegen Greenwich, also des Abstandes Grönlands von Europa um 0.9 Zeitsekunden in fünf Jahren oder um etwa 36 m pro Jahr. Diese Messungen sollen auch weiterhin in jedem fünften Jahre wiederholt werden, um festzustellen, ob die Verschiebung, die nunmehr als erwiesen betrachtet werden kann, mit gleichförmiger Geschwindigkeit vor sich geht.

Die *geophysikalischen Argumente* knüpfen an die Statistik der Höhenstufen der Erdrinde an. Ordnet man die Areale der Erdoberfläche nach Höhen- und Tiefenstufen, so ergeben sich zwei Maxima der Häufigkeit in 100 m Höhe und in 4700 m Tiefe. Es gibt also zwei bevorzugte Niveaus, die eine grundsätzliche Verschiedenheit der Kontinentalschollen und der Tiefseeböden offenbaren. Diese Auffassung steht in vollem Einklang mit der Lehre von der Isostasie und mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Arten von Erdbebenwellen, deren Laufzeiten in den Kontinentalschollen länger sind, als in den Tiefseeböden. Die ersten bestehen aus dem leichteren gneis- oder granitartigen Material des Sial, wie WEGENER diese kiesel-säurereiche Gruppe (Silicium + Aluminium) nennt. Diese Siaklötze schwimmen in den schwereren basischen (Basalt) und ultrabasischen (Dunit) Gesteinen des Sima (Silicium + Magnesium). Die Grenze, bis zu welcher die starren Kontinentalblöcke des Sial in die nachgiebigere Simaschicht eintauchen, dürfte in 30 bis 40 km Tiefe liegen.

Die *geologischen Argumente* kommen namentlich für die Randländer des Atlantischen Ozeans in Betracht, bei welchen die frühere Zusammengehörigkeit der West- und Ostküsten besonders deutlich wird durch den Parallelismus der Ostküste Südamerikas mit der Westküste Afrikas. Jedem Vorsprung auf amerikanischer Seite entspricht eine Einbuchtung auf der afrikanischen Seite und umgekehrt. Der Atlantische Ozean ist lediglich als eine, ins Riesenhafte erweiterte Spalte des ursprünglichen Mutterkontinentes aufzufassen, die im Süden beginnend sich allmählich nach Norden fortsetzte und sich bei Grönland gabelte, während in die entstandene Lücke das Meerwasser eindrang. Wenn die Verschiebungstheorie richtig ist, so muß erwartet werden, daß der geologische Bau an beiden Rändern der Spalte der gleiche ist, und daß die Gesteinsarten, die Schichtenfaltungen und andere Strukturen sich als zusammengehörig erweisen, wenn man die beiden Kontinente wieder einanderpassen würde. Dies wurde früher vielfach bestritten, und es muß als eine erhebliche Festigung der Theorie angesehen werden, daß seit der letzten Auflage des Buches viele Tatsachen bekannt geworden sind, welche die Ähnlichkeit der geologischen Schicht-



folgen beiderseits der Atlantischen Spalte immer schärfer hervortreten lassen. Namentlich der südafrikanische Geologe A. L. du TORR hat in seinem Werk „A geological comparison of South America with South Africa“ (Washington 1927) zahlreiches Beweismaterial für die frühere Zusammengehörigkeit beigebracht. Dieses Kapitel ist besonders reich an Kartenskizzen, welche jene Verhältnisse, aber auch die asiatisch-australischen und amerikanisch-südpolaren Zusammenhänge illustrieren.

Von den *paläontologischen und biologischen Argumenten* sprechen alle diejenigen biologischen Tatsachen zugunsten der Verschiebungstheorie, welche auf ehemalige ungehinderte Landverbindungen deuten, die über heutige Tiefseebecken hinweg führen. Ihre Zahl ist Legion. Auch unter den Biogeographen mehren sich die Stimmen, welche die bisherigen Anschauungen von den versunkenen Landbrücken aufgeben und sich der Verschiebungstheorie zuwenden.

Für eine Beurteilung der *paläoklimatischen Argumente* ist vor allem eine genaue Kenntnis und richtige Deutung der fossilen Klimazeugnisse erforderlich. Hier hat namentlich der Altmeister der Klimatologie, W. KÖPPEN, durch seine grundlegenden Arbeiten über die Klimate früherer geologischer Perioden besonders viel zur Festigung und zum weiteren Ausbau der Theorie beigetragen. Die ungeheure Menge von Tatsachen, welche sich als fossile Klimazeugen verwerten lassen, hat gezeigt, daß in den meisten Gebieten der Erde in der Vorzeit ein ganz anderes Klima geherrscht hat als heutzutage, und daß dieser Klimawechsel sogar enorme Ausmaße erreicht hat, indem z. B. Europa früher ein tropisches, Spitzbergen ein subtropisches Klima hatte. Die Annahme einer Veränderung in der Lage der Pole und damit auch des Äquators drängt sich jedem unbefangenen Beurteiler ohne weiteres auf, und diese Annahme findet eine unabwiesbare Bestätigung darin, daß auf der anderen Erdhälfte Südafrika in demselben Zeitraum eine ebenso gewaltige Klimaänderung erlitt, aber in umgekehrtem Sinne. In dem gleichen Maße, in welchem sich der Nordpol Europa näherte, mußte sich natürlich der Südpol von Südafrika entfernen.

Gerade die Eiszeitspuren aus der Permokarbonperiode spielen unter den Argumenten der Verschiebungstheorie eine besonders wichtige Rolle, weil sie bisher ein ungelöstes Rätsel bildeten, das allen früheren Erklärungen gespottet hatte. Diese Spuren finden sich nämlich über sehr weit auseinanderliegende Gebiete zerstreut, denn man hat sie in Brasilien, Südafrika, Indien und Australien nachgewiesen. Nun ist es schwer denkbar, daß in jeder dieser Gegenden eine selbständige Vereisung geherrscht hat. Man muß also ein gemeinsames Zentrum als Ausgangspunkt für die Vergletscherung annehmen. Hier schien die Lehre von der Wanderung der Pole zu versagen, weil der Südpol unmöglich gleichzeitig in der Nähe von Brasilien, Südafrika, Indien und Australien gelegen haben konnte. An diesem Widerspruch war aber lediglich der Umstand schuld, daß man stets von dem heutigen Bilde der Erdoberfläche ausgegangen war und die Möglichkeit einer anderen Verteilung der Festländer überhaupt nicht in Betracht gezogen hatte. Alle diese Schwierigkeiten lösen sich jedoch mit einem Schlage, wenn man, der Verschiebungstheorie folgend, annimmt, daß der Südpol damals in Südafrika gelegen hat, dem im Westen Südamerika, im Süden der antarktische Kontinent, im Osten Indien und Australien angegliedert waren. Das Vereisungszentrum in Südafrika genügte dann, um auch diese benachbarten Gebiete weithin unter Eis zu setzen.

In einem 8. Kapitel erörtert WEGENER grundsätz-

liche Fragen über Kontinentverschiebungen und Polwanderungen. An der Hand von Kartenskizzen zeigt er, daß die Bahn der Wanderung des Südpols eine ganz andere Gestalt zeigt, je nachdem man sie auf Südamerika oder auf Afrika bezieht. Er erörtert ferner die Anzeichen, welche dafür sprechen, daß eine westwärts gerichtete Drehung der Erdkruste über die Schichten des Erdinnern stattfindet, sowie die Bedingungen, an welche eine Verlagerung der Rotationsachse gebunden ist. Er weist ferner darauf hin, daß manche Autoren nur deshalb zu einer Ablehnung von inneren Achsenverlagerungen gekommen sind, weil sie die, nicht nur unbegründete, sondern sogar sicher unzulässige Voraussetzung machten, daß der äquatoriale Abplattungswulst der Erde seine Lage unverändert beibehält. Die Verlagerung des Äquatorwulstes bei einer Wanderung der Erdachse aber muß zur Folge haben, daß vor dem wandernden Pol eine Regression, d. h. ein Zurückweichen des Meeres vom Lande, hinter ihm eine Transgression, also eine Überschwemmung eintritt. Zwei verschiedene Prüfungsmethoden, die WEGENER zur Beantwortung dieser Frage anwendet, ergeben positive Resultate.

Im 9. Kapitel werden die verschiebenden Kräfte untersucht. Da die Richtung der Vertikalen nicht geradlinig, sondern in der Meridianebene gekrümmt ist, wobei die Lotlinie ihre konkave Seite dem Pol zukehrt, so ist die Richtung der Schwerkraft in den oberen Teilen aller Körper etwas stärker nach dem Äquator hin gerichtet als in ihren unteren Teilen. Für schwimmende Körper, die leichter sind als das Substrat, in welches sie eintauchen, resultiert demnach eine Polfluchtkraft. Der Angriffspunkt des Auftriebes, der im Schwerpunkt des verdrängten Mediums liegt, befindet sich nämlich in tieferer Lage als der Schwerpunkt des Körpers selbst, in welchem letzterem demnach eine Resultante der Schwere äquatorwärts gerichtet ist. Das archimedische Prinzip gilt eben auf der rotierenden Erde nur dann, wenn beide Schwerpunkte zusammenfallen. WEGENER beschreibt auch einen von LELY angegebenen Versuch, der es gestattet, die Polfluchtkraft mit Hilfe eines Rotationsapparates zu demonstrieren. Die Kräfte, welche eine Westwanderung der Kontinente verursachen, dürften auf Gezeitenwirkungen von Sonne und Mond zurückzuführen sein.

Das 10. Kapitel ist der Sialsphäre gewidmet, deren Bruchstücke in Gestalt der Kontinentalschollen auf dem Sima schwimmen. Faltung und Spaltung werden als zwei verschiedene Wirkungen der gleichen Ursache, nämlich der Verschiebung der Schollenteile relativ zueinander aufgefaßt. Es wird gezeigt, wie die Entstehung von Faltengebirgen und Grabenbrüchen, untermeerische Fortsetzung von Flußtälern und andere Formen der Erdkruste mechanisch zu deuten sind. Besonders ausführlich werden die Inselbögen behandelt, welche die Ostküsten Asiens girlandenförmig umkränzen. Bei ihnen handelt es sich um Randketten, die sich infolge der Westwanderung des Kontinents von diesem ablösen, weil sie an dem tief erstarrten alten Meeresboden haften bleiben. Zwischen ihnen und dem Festlandsrand tritt junger, noch leichtflüssigerer Tiefseeboden fensterartig zutage.

Mit der Natur der Tiefseeböden beschäftigt sich das 11. Kapitel. Wie sich aus der Art der Tiefseesedimente ergibt, sind es gerade die ältesten Tiefseeböden, welche die größte Tiefe haben, während diejenigen, welche erst vor relativ kurzer Zeit entblößt worden sind, die geringste Tiefe zeigen. Eine Tiefenkarte zeigt uns also in überraschender Weise sozusagen die Spur der Verschiebungen. Die tiefen Ozeanböden, etwa unterhalb



5000 m glaubt WEGENER als freie Simaflächen ansprechen zu können, wobei er dahingestellt läßt, ob als Material Basalt oder Dunit in Frage kommt. Bei der zähflüssigen Beschaffenheit des Simas können in ihm Strömungen selbständigen Charakters auftreten, und bei manchen Inselketten von verzerrter Gestalt liegt die Deutung nahe, daß sie durch solche Strömungen ihre jetzige Form erhalten haben. Als Beispiele werden die Seychellen und die Fidischi-Inseln angeführt. Über die Natur der Tiefseerinnen, in denen die größten Meerestiefen vorkommen, läßt sich noch kein abschließendes Urteil gewinnen. Bemerkenswert ist, daß V. MEINESZ bei seinen Schweremessungen im Unterseeboot über allen vier, von ihm im Pazifischen Ozean gekreuzten Rinnen ein Schweredefizit, über den daneben gelegenen Erhebungen einen Schwereüberschuß gefunden hat.

Den Beschluß des Werkes bilden 229 Literaturnachweise. Es wäre zu wünschen, daß bei späteren Auflagen ein ausführliches, gut durchgearbeitetes Register hinzugefügt werden könnte, das den Vertretern der zahlreichen, in Betracht kommenden Wissensgebiete die Benutzung wesentlich erleichtern und weiterer Anerkennung der Theorie den Boden bereiten würde.

O. BASCHIN, Berlin.

SOMMERFELD, ARNOLD, **Atombau und Spektrallinien**. Wellenmechanischer Ergänzungsband. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1929. X, 351 S. und 30 Abbildungen 15 × 23 cm. Preis geh. RM 12.—, geb. RM 14.50.

Wohl selten hat ein Buch in solchem Maße werbend und begeisternd für ein neues physikalisches Forschungsgebiet gewirkt, wie SOMMERFELDS allbekanntes Buch über Atombau und Spektrallinien. Zahllose in- und ausländische Leser werden es mit Freude begrüßen, daß diesem Buche durch den vorliegenden Ergänzungsband eine Einführung in die in den letzten Jahren neu erschlossenen weiten und reichen Gebiete beigegeben ist. Die Darstellung dieses Ergänzungsbandes schließt sich an die vierte (deutsche) Auflage des SOMMERFELDSchen Buches an; vielfache Rückverweisungen stellen eine enge Verbindung her und erhöhen nachträglich noch die Brauchbarkeit des ursprünglichen Buches.

Die außerordentliche Ausdehnung, die weitreichenden Verzweigungen und zahllosen Anwendungen der neuen Theorie, die sich durch die gemeinsame Arbeit der Physiker mit überraschender Schnelligkeit entwickelten, nachdem es endlich gelungen war, die Unterlagen einer quantitativen Theorie zu gewinnen — dieser große Umfang der neuen Theorien macht es unmöglich, sie alle in den Raum eines einzigen Buches von mäßigem Umfang zusammenzupressen. Der Verfasser hat deshalb von vornherein eine enge Auswahl des zur Darstellung gebrachten Stoffes getroffen. Nicht oder nur andeutungsweise behandelt sind einerseits die mehr abstrakten und grundsätzlichen Dinge, wie die statistische Transformationstheorie, die Frage der Beobachtbarkeit (Ungenauigkeitsregeln) usw.; andererseits alle diejenigen Probleme, welche die tieferen mathematischen Methoden der Gruppentheorie zu ihrer Behandlung erfordern (Theorie der Atome mit mehreren Elektronen, der Multipletts und Zeemaneffekte, der Molekülbildung usw.); endlich jene schwierigeren Teile der Theorie, die, wie die DIRACsche Theorie der Wechselwirkung von Atomen und Strahlung, mit der sog. „Überquantelung“ zusammenhängen, und von der Quantenmechanik in die Quantenelektrodynamik hinüberführen.

Innerhalb des damit beschriebenen Rahmens aber konnte dann mit großer Ausführlichkeit und Vielseitigkeit eine Auswahl des Wichtigsten gegeben werden,

die dem Leser eine Einführung in die Gedanken und Methoden der neuen Theorie und eine sehr solide und reichhaltige Kenntnis zahlreicher Einzelprobleme vermittelt. Es war dabei die — sicherlich voll erreichte — Absicht des Verfassers, besonders auch dem experimentierenden Physiker das notwendige theoretische Handwerkszeug in einer seinen Bedürfnissen entsprechenden Form darzubieten.

In den mathematischen Methoden schließt sich die Darstellung, wie schon der Titel des Bandes andeutet, ganz an die SCHRÖDINGERSche Wellenmechanik an; der physikalischen Ausdeutung der Formeln wird dagegen von vornherein die zuerst durch die HEISENBERGschen Matrizen präzisierte diskontinuierlich-statistische Auffassung zugrunde gelegt. Die HEISENBERGschen Matrizen und ihr Zusammenhang mit der Wellenmechanik werden kurz erläutert; die mathematische Äquivalenz der Wellenmechanik und der Matrizen-theorie (bezüglich deren Beweise auf die Literatur verwiesen ist) wird an Beispiel des harmonischen Oszillators aufgezeigt. Die Wellenvorstellung als Grundlage der „Mikromechanik“ wird ihrerseits an Hand des Vergleichs von geometrischer Optik und Wellenoptik eingeführt.

Den entschiedenen Vorrang vor allen physikalisch-grundsätzlichen Erläuterungen hat jedoch in diesem Bande die eingehende mathematische Untersuchung konkreter Aufgaben der Quantentheorie. Die Sorgfalt und Zuverlässigkeit, mit der die zahlreichen vorgeführten Probleme behandelt sind, wird dem Bande auch als Nachschlagewerk eine vorzügliche Brauchbarkeit sichern; die mathematische Eleganz der Darstellung, die an vielen Stellen hervortretenden Vereinfachungen und neuen, originellen Durchführungen der Entwicklungen werden das Werk auch dem Kenner des Gebietes lehrreich und nützlich machen.

Der Band ist in zwei Kapitel eingeteilt: I. Einführung in die Wellenmechanik. Grundlagen und einfachste Anwendungen. II. Störungs- und Beugungsprobleme. Das Kreisel-Elektron. Das erste Kapitel bringt als Anwendungen den Oszillator, den Rotator, das zweiatomige Molekül, das Keplerproblem, den normalen Zeemaneffekt des Einkörperproblems<sup>1</sup>, den symmetrischen Kreisel; und ferner einige Andeutungen bezüglich der Theorie der Atome mit mehreren Elektronen, hauptsächlich bezüglich des UNSÖLDSchen Satzes von der „Kugelsymmetrie“ (Verschwinden aller Momente beliebiger Ordnung) bei abgeschlossenen Schalen. SOMMERFELD zeigt, daß die Addition der SCHRÖDINGERSchen Dichten der verschiedenen Atome eine kugelsymmetrische Summe gibt; auf den Zusammenhang dieser Tatsache mit dem Inhalt des UNSÖLDSchen Satzes ist jedoch der Kürze halber nicht eingegangen. Die von SOMMERFELD bevorzugte Integrationsmethode („Polynom-Methode“) erweist ihre Brauchbarkeit beim symmetrischen Kreisel besonders eindrucksvoll. Der letzte Paragraph gibt die WENTZEL-BRILLOUINSche Methode der Eigenwertbestimmung mit einer ihre bisherigen mathematischen Mängel ausgleichenden Vervollständigung.

Das zweite Kapitel behandelt als Anwendungen der Störungs- und Beugungstheorie den Starkeffekt, die Dispersion, den Photoeffekt, Stoßprobleme, Gitterinterferenz der Elektronenstrahlen, Comptoneffekt und Heliumproblem. In der Dispersionstheorie wird auch

<sup>1</sup> Hier ist auch eine nicht stichhaltige CONDONSche Überlegung zur Rechtfertigung einer Differentiation nach der ganzzahlig-diskreten magnetischen Quantenzahl  $m$  wiedergegeben.



die durch RAMAN und KRISHNAN experimentell bestätigte inkohärente Streustrahlung ausführlich diskutiert. Der den Stoßproblemen gewidmete Paragraph behandelt insbesondere die RUTHERFORDSche Formel der  $\alpha$ -Strahlablenkung; zur grundsätzlichen Erläuterung der Elektronenstoßanregung wird das idealisierte FERMISCHE Rotatormodell vorgeführt. Beim Comptoneffekt wird von vornherein das an ein Atom gebundene Elektron der Betrachtung zugrunde gelegt<sup>1</sup>. Der dem Helium gewidmete Paragraph erläutert die allgemeine Struktur des Heliumspektrums im Zusammenhang mit dem DIRAC-HEISENBERGSchen Termzerfall, berichtet über die HEISENBERGSche Untersuchung der Feinstruktur und bringt ausführlich die Störungsrechnung zur Termbestimmung.

Zum Beschluß des Buches folgen ein Paragraph, der sich mit der wellenmechanischen Übertragung der Integralsätze der klassischen Mechanik befaßt, und endlich ein anderer über die DIRACsche Relativitätsmechanik des Drehelektrons. Der Verfasser hebt im Vorwort die besondere Mitwirkung von K. BECHERT an diesem Paragraphen hervor. In sehr eingehender und pädagogisch ausgezeichneten Form werden die Grundlagen dieser etwas verwickelten Theorie und ihre wesentlichsten Folgerungen entwickelt. Die Ableitung der berühmten SOMMERFELDSchen Feinstrukturformel bildet den Höhepunkt und Abschluß der Darstellung.

P. JORDAN, Hamburg.

#### Kürschners Deutscher Gelehrten-Kalender 1928/1929.

Herausgegeben von GERHARD LÜDTKE. Dritte Ausgabe. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1928. 238 und 3072 Spalten. 14 × 21 cm. Preis RM 48.—.

Der Gelehrten-Kalender hat zwar erst seinen dritten Jahrgang erreicht, trotzdem aber bereits eine Vollkommenheit, über die hinaus kaum noch ein wesentlicher Fortschritt zu erwarten ist. Die ganze Organisationstechnik, die der Herausgeber der Minerva im Laufe von 30 Jahren entwickelt hat, hat er auf den Gelehrten-Kalender angewendet, und er hat dadurch ein Hilfsmittel geschaffen, das schon heute auf seinem Anwendungsgebiet nahezu so unentbehrlich ist wie die Minerva auf dem ihrigen. Leider haben sich viele der Gelehrten nicht dazu bereit finden lassen, den Fragebogen auszufüllen, ihre Namen sind daher nur von der Angabe ihres Wohnortes begleitet, ohne jeden literarischen Hinweis auf ihr Arbeitsgebiet. Das ist um so bedauerlicher, weil so viele andere in dem Kalender

<sup>1</sup> In der Durchführung der Theorie sind leider zwei Inkorrektheiten der benutzten Originalarbeiten mit übernommen worden.

Genannten geradezu eine Überschwemmung mit überflüssigen literarischen Hinweisen herbeigeführt haben. Der Referent hat schon bei den vorigen Auflagen auf den Nachteil hingewiesen, der aus der Eitelkeit derjenigen entspringt, die jedes ihrer literarischen Schnitzel der Aufzählung im Kalender für würdig erachten, und aus der Nachsicht des Herausgebers, der hier keinen Riegel vorschiebt. Gegenüber der großen Erfahrung, die der Herausgeber hat, muß sich der Referent freilich bescheiden, aber er hält es doch für seine Pflicht, immer wieder darauf hinzuweisen, daß dadurch der Preis für den Kalender in die Höhe getrieben und die Verbreitung des Kalenders dadurch beschränkt wird. Es ist vielleicht auch angebracht, noch einmal darauf hinzuweisen, daß aus demselben Grunde viele in dem Kalender genannte Namen in den Literatur-Kalender verwiesen werden sollten. Sehr nützlich sind in der neuen Auflage die Mitteilungen über das Schriftwerkrecht. Dankbar zu begrüßen wäre eine eingehendere Darlegung dessen, was es mit dem Paragraphen 11 des Preßgesetzes auf sich hat. Wie wenig die wissenschaftlichen Autoren davon wissen, davon kann der Herausgeber der NATURWISSENSCHAFTEN ein langes Kapitel erzählen. Zu den vielen Verdiensten, die sich der Herausgeber der Minerva und des Gelehrten-Kalenders schon erworben hat, würde er ein neues fügen, wenn er die wissenschaftlichen Schriftsteller durch Anführung von konkreten Beispielen darüber belehren würde, wann eine Berufung auf den Paragraphen 11 des Preßgesetzes einen Erfolg verspricht und wann nicht. Gar mancher beruft sich, um sich gegen eine ihm unliebsame Besprechung zu wehren, auf den Paragraphen, wohl ohne ihn jemals gelesen zu haben. Wenn er ihn gelesen und verstanden hätte, so würde er sich wahrscheinlich, statt seine Zeit mit erfolglosen Protesten zu vergeuden, mit dem Diktum von SAMUEL JOHNSON beruhigen: *No man was ever written down but by himself.* ARN. BERLINER, Berlin.

LORENTZ, H. A., Vorlesungen über theoretische Physik. Band II/III: Kinetische Probleme, Äthertheorien und Äthermodelle. VI, 136 S. und IV, 78 S. und 10 Abbild. Preis RM 18.—. Band IV: Relativitätstheorie. IX, 180 S. und 12 Abbild. Preis RM 13.80 Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1928 und 1929.

Diese neuen Bände der Vorlesungen des jüngst verstorbenen Klassikers der theoretischen Physik werden sicherlich bei allen Physikern soviel Anklang finden, daß sie keiner weiteren besonderen Empfehlung bedürfen. Es sei deshalb erlaubt, sich mit dieser kurzen Anzeige zu begnügen. W. PAULI jr., Zürich.

### Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten.

Neue Arbeiten über Höhenstrahlung. Über Absorption in Blei, sekundäre Strahlen und Wellenlänge der Höhenstrahlung haben MYSSOWSKY und TUWIM neue Versuche gemacht (L. MYSSOWSKY und L. TUWIM, Z. Physik 50, 273 (1928)). Um die Absorptionsversuche in Blei möglichst denen in Wasser anzupassen, benutzen sie einen aus Bleibarren zusammengesetzten Klotz von 27,7 t Gewicht. Bei Verwendung großer Schichtdicken ( $> 80$  cm) wurde derselbe Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung in Blei gefunden, wie er aus den Wasserabsorptionsversuchen berechnet werden kann

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Pb} = 2,10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

unter der Voraussetzung, daß keine Absorption der Strahlung am Atomkern auftritt und daß die Absorption pro Elektron für Blei und Wasser gleich ist. Bei geringeren Schichtdicken (zwischen 0 und 50 cm) beobachtete man größere Absorptionskoeffizienten (bis  $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Dies anormale Verhalten wurde weiter an Blei und Wasserschichten in verschiedener Kombination untersucht, wobei ein Eisblock von 2,2 m<sup>3</sup> Verwendung fand und die absorbierende Bleischicht entweder auf das Eis oder in die Mitte des Blocks dicht über den Strahlungsapparat gelegt worden war. Es bestätigte sich, daß die an der Grenze von Luft oder Eis gefundene starke Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Dicke von einer den  $\gamma$ -Strahlen ähnlichen Streustrahlung herrührt, die durch Photoabsorption in Blei absorbiert wird, während die primären Strahlen selbst in Blei ebenso wie in Wasser nur durch Streuung geschwächt werden. Die Berechnung der Wellenlänge unter dieser Voraussetzung, d. h. bei einem Streukoeffizienten von

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Pb} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$



führt dann nach der DIRACSchen Formel zu dem Wert von  $4,4 \cdot 10^{-4}$  ÅE. oder  $0,44$  XE.; sie beträgt also nur den zehnten Teil der Wellenlänge der jetzt bekannten härtesten  $\gamma$ -Strahlen.

Zu ähnlichen Ergebnissen über den Absorptionskoeffizienten war bereits STEINKE gekommen, (E. STEINKE, Z. Physik 48, 647 (1928)), der in größeren Höhen (Davos 1600 m, Muottas Muraigl 2500 m) Werte von  $\mu_{pb} = 18 - 25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  oder

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{pb} = 1,6 - 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

find, daneben aber auch die in Seehöhe beobachtete, weit härtere Komponente von  $\mu_{pb} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  bzw.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{pb} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

bestätigen konnte, deren Wellenlänge er zu  $0,07$  XE. schätzt. Auch bei diesen Messungen machte sich wieder Streustrahlung bemerkbar, deren Nachweis an Eisen gelang. Daneben beschäftigt sich die Arbeit mit der Richtungsverteilung, dem Barometereffekt der Höhenstrahlung und einigen Schwankungsmessungen bei größerer Seehöhe, in Fortsetzung der früheren Königsberger Versuche und zur Vorbereitung von Registrierbeobachtungen, über die von G. HOFFMANN und F. LINDHOLM in Gerlands Beitr. z. Geophysik 20, 12 (1928) ausführlich berichtet wird.

Mit der von HOFFMANN allmählich entwickelten umfangreichen Apparatur, die auf der Zweigstelle des Davoser Laboratoriums in Muottas Muraigl aufgestellt werden konnte, sind dort Registrierungen hauptsächlich im Januar und März 1928 ausgeführt worden. Dabei wurden besonders Barometereffekt und die anderen Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung studiert, daneben auch Absorptionsmessungen an verschiedenen Panzern ausgeführt, die auf Streueffekte (besonders eigenartig an Zink) schließen lassen und den Charakter der Höhenstrahlung als  $\gamma$ -Strahlung weiter bestätigen. Das bisherige Material, das eine einfache Intensitätsvariation nach sternzeitlicher Periode nicht gibt, weist gut meßbare, aber unregelmäßige Schwankungen auf, jedoch werden weitere Schlüsse erst auf Grund von umfangreichem Beobachtungsmaterial, in Aussicht gestellt.

Schwankungsmessungen sind neuerdings auch von v. SALIS (G. VON SALIS, Z. Physik 50, 793 (1928)) vom Mönchsgipfel und vom Jungfraujoch mitgeteilt worden. Sie ergeben eine mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit reelle sternzeitliche Schwankung der Strahlungsstärke am Mönch (4105 m), während die am Jungfraujoch (3500 m) beobachteten Schwankungen zu gering waren, um als reell gedeutet werden zu können.

Der an Luft bestimmte Absorptionskoeffizient zwischen den Stationen Mönchsgipfel und Jungfraujoch beträgt

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Luft}} = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}.$$

Es wurde also wieder der höhere, bei Luftfahrten gefundene Absorptionskoeffizient bestätigt. Bei einem Vergleich sind die verschiedenen Beobachtungsbedingungen (Abschirmungen und Instrumente) zu berücksichtigen. Dies wird auch von HESS und MATHIAS (V. F. HESS und OSKAR MATHIAS, Wien. Ber. IIa 137, 327 (1928)), besonders betont, die Schwankungsmessungen auf dem Sonnenblick (3100 m) und in Tirol bei allseitiger  $7,2$  cm Eisenpanzerung

ausgeführt haben. Auch sie finden für  $\frac{\mu}{\rho}$  Luft den relativ hohen Wert von  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , dagegen bei Messungen im Eis  $= 2,07 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Die Schwankungsmessungen zeigen unregelmäßige, kleine zeitliche Schwankungen, auch Übereinstimmungen in verschiedenen Kurvenstücken, wenn die Werte nach Sternzeit geordnet werden, die Schwankungen sind aber ungefähr gleich groß wie die mittleren Fehler der Einzelmessungen, so daß eine Sternzeitperiode nicht bestätigt werden konnte.

Endlich ist noch die umfangreiche Arbeit von CORLIN (AXEL CORLIN, Statistische Behandlung der Höhenstrahlungsmessungen, Z. Physik 50, 208 (1928)) zu nennen, in der sich der Verfasser die Aufgabe stellt, das bisher vorliegende Material der Schwankungsmessungen nach statistischen Prinzipien zu reduzieren und zu diskutieren, um Schwankungsmessungen und die Bearbeitung der Ergebnisse auf gesicherte statistische Basis zu bringen. Mit der Arbeit im einzelnen wird sich wohl jeder befassen, der über Schwankungsmessungen Untersuchungen ausführen will. Deshalb sollen hier nur die wichtigsten Ergebnisse zusammenge stellt werden: Die Existenz reeller, von der Sternzeit abhängige Schwankungen wenigstens eines Teiles der Höhenstrahlung muß als praktisch gesichert betrachtet werden. Die Bearbeitung des Barometereffektes ergab mit der Zeit fortlaufende unregelmäßige Schwankungen der Strahlung. Sie führte zur Entdeckung der Schwankungen zweiter Art, die wohl auch kosmischen Ursprungs sein dürften. Schließlich wird noch einmal der Einfluß der Sonne auf die Strahlungsintensität an Hand des Materials diskutiert und als nicht vorhanden festgestellt.

WERNER KOLHÖRSTER.

**Die Verstimmung von gewichtsbelasteten Stimmgabeln.** W. R. MILES weist in einem Aufsatz<sup>1</sup> nach, daß die genau gleiche Einstellung der Gewichte an den Zinken einer Stimmgabel für die Reinheit des Tones unwesentlich ist. Sind die Gewichte nicht gleichschwer oder verschieden eingestellt, so schwingen trotzdem beide Zinken der Gabel gleichschnell, wie durch photographische Aufnahmen nachgewiesen werden konnte. Die Tonhöhe entspricht dann einem Mittelwerte der den beiden Zinken einzeln zukommenden Tonhöhen. Sind die Gewichte sehr verschieden eingestellt, so hat dies lediglich ein rasches Abklingen der Schwingung zur Folge. Diese Untersuchung ist für das Einstellen einer Gabel auf einen bestimmten Ton praktisch sehr wichtig, da sie zeigt, daß man die Feineinstellung durch Verschieben eines Gewichtes bewerkstelligen kann. P. R.

**Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften in Marburg** (Sitzung vom 16. Januar 1929). Herr GRÜTER erörtert unter Vorlage von entsprechenden histologischen Präparaten das Zustandekommen von *Bläschen im Hornhautepithel* bei den verschiedenen Erkrankungen unter besonderer Berücksichtigung der Bläschenbildung durch *spezifische Vira* (Herpes simplex und zoster, Varicellen und Variola), bei denen eine summierende Wirkung von zwei Faktoren: entzündliches Ödem und neurogene Schädigung anzunehmen ist. (Heft 1, Bd. 64 der Sitzungsberichte.) — (Sitzung vom 13. Februar 1929). MAX BLANCKENHORN: *Flußläufe der Tertiärzeit in der Umgegend von Marburg*. Der Vortragende erörterte die geologische Geschichte der Hessischen Senke zwischen Gießen und Borken in den verschiedenen Epochen der Tertiärzeit, verfolgte nach den Ergebnissen seiner geologischen Landesaufnahme und von Geröllstudien die Spuren früherer Flußläufe und besprach an Hand von Karten die Entstehungsgeschichte der Lahn, Zwester Ohm, Ohm und Schwalm in ihren einzelnen Phasen.

<sup>1</sup> J. of Sci. Instrum. 1928, H. 5, 152 (vgl. auch H. 6, 199).