

7. 12. 1925

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
ARNOLD BERLINER

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

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

UND
ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9



HEFT 49/50 (SEITE 973—1076)

4. DEZEMBER 1925

DREIZEHNTER JAHRGANG

AUS
DEN FORSCHUNGEN
UND DEN JAHRESBERICHTEN
DER
KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG
DER WISSENSCHAFTEN

*

26

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

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

Manuskripte, Bücher usw. an

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

Preis der Inland-Anzeigen: $\frac{1}{2}$ Seite 150 Reichsmark, Millimeter-Zeile 0.35 Reichsmark. Zahlbar zum amtlichen Berliner Dollarkurs am Tage des Zahlungseingangs.

Für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. — Bei Wiederholungen Nachlaß.

Auslands-Anzeigepreise werden auf direkte Anfrage mitgeteilt.

Klischee-Rücksendungen erfolgen zu Lasten des Inserenten.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/34.
Fernsprecher: Amt Kurfürst 6050—53. Telegrammadr.: Springerbuch.
Reichsbank-Giro-Konto: — Deutsche Bank Berlin, Depositen-Kasse C.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. Von Dr.-Ing. e. h. Dr. **Arnold Berliner**. Dritte Auflage. 655 Seiten mit 734 Abbildungen. 1924. Gebunden 18.60 R.M.

Physikalisches Handwörterbuch. Unter Mitwirkung von bekannten Fachleuten. Herausgegeben von **A. Berliner** und **K. Scheel**. 909 Seiten mit 573 Textfiguren. 1924. In Halbleder gebunden 39 R.M.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrten herausgegeben von Dr. **Walter A. Roth**, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, und Dr. **Karl Scheel**, Professor an der Physik.-Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg. Mit einem Bildnis von R. Börnstein. In zwei Bänden. 1710 Seiten. 1923. In Moleskin gebunden 106 R.M.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage, die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von **Bernhard Prager**, **Paul Jacobson** †, **Paul Schmidt** und **Dora Stern**. Bis jetzt sind 8 Bände erschienen. Weitere befinden sich in Vorbereitung.

Zeitschrift für Physik. Herausgegeben unter Mitwirkung der **Deutschen Physikalischen Gesellschaft** von **Karl Scheel**. Erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen Umfang vereinigt werden. Bis Ende November erschienen 34 Bände.

Preis des Bandes 46 R.M.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Dreizehnter Jahrgang

4. Dezember 1925

Heft 49/50

AUS
DEN FORSCHUNGEN
UND DEN JAHRESBERICHTEN
DER
KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG
DER WISSENSCHAFTEN

*

Inhalt:

Über relative Sexualität bei <i>Ectocarpus siliculosus</i> . Von MAX HARTMANN, Berlin-Dahlem	975
Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung der Hefe. Von OTTO MEYERHOF, Berlin-Dahlem	980
Versuche über Kohlensäureassimilation. Von OTTO WARBURG, Berlin-Dahlem	985
Vom Wesen der Essiggärung und von verwandten Erscheinungen. Von CARL NEUBERG und FRITZ WINDISCH, Berlin-Dahlem	993
Pockenschutzimpfung als Ursache der Paralyse — eine neue Irrlehre. Von F. PLAUT, München	996
Weitere Ergebnisse auf dem Gebiete der Erforschung der Struktur der Eiweißstoffe. Von EMIL ABDERHALDEN, Halle	999
Der Triumph des Kohlenstoffes. Von ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem	1000
Über krystallisierte Acetylcellulose. Von KURT HESS und GUIDO SCHULTZE, Berlin-Dahlem	1003
Über die Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens. Von F. HABER, Berlin-Dahlem	1007
Über einige Eigenschaften der COMPTON-Strahlung. Von H. KALLMANN und M. MARK, Berlin-Dahlem	1012
Über die optische Anisotropie selektiv absorbierender Stoffe und über mechanische Erzeugung von Anisotropie. Von HANS ZOCHER, Berlin-Dahlem	1015
Welche Aussichten bietet das Berginverfahren für die deutsche Ölversorgung? Von MANFRED DUNKEL und MYRON HEYN, Breslau	1021
Neuere Forschungen über das Verhalten von Eisen und Stahl in Kälte und Wärme. Von F. KÖRBER und A. POMP, Düsseldorf	1024
Temperaturgrenzen der Bildsamkeit von Bronze mit 20% Zinn. Von O. BAUER und O. VOLLENBRUCK, Berlin-Dahlem	1030
Örtlicher Massenausgleich unter der Wirkung örtlich angreifender Kräfte in Technik und Geologie. Von G. SACHS und E. SEIDL, Berlin-Dahlem	1032
Depolymerisation oder Dispergierung der Cellulose? Von R. O. HERZOG und D. KRÜGER, Berlin-Dahlem	1040
Über den Aufbau der Krystalle. Von H. MARK, Berlin-Dahlem	1043
Über den hochmolekularen Zustand der Proteine und die Synthese proteinähnlicher Piperazin-Abkömmlinge. Von M. BERGMANN, Dresden	1045
Kinematographische Strömungsbilder. Von L. PRANDTL und O. TIETJENS, Göttingen	1050
Tätigkeitsbericht der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft (Oktober 1924 bis Oktober 1925)	1053
Allgemeiner Bericht	1053
Berichte aus den einzelnen Instituten	1055

*

Die Aufsätze erscheinen in der Reihenfolge der Institutsberichte im vorjährigen Heft: Aus den Forschungen der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (1924, Heft 50).

Über relative Sexualität bei *Ectocarpus siliculosus*.

Ein experimenteller Beitrag zur Sexualitätshypothese der Befruchtung.

VON MAX HARTMANN, Berlin-Dahlem.

Seit durch die klassischen cytologischen Untersuchungen in den 70er und 80er Jahren des verflornten Jahrhunderts die cytologischen Vorgänge bei der Befruchtung klargestellt worden waren, waren es vor allem drei Gruppen von Befruchtungshypothesen, die das Denken und die Arbeit der biologischen Forscher auf diesem Gebiete beherrscht haben: die *Verjüngungshypothese* (BÜTSCHLI, MAUPAS), die *Amphimixis* oder Keimplasmamischungslehre (WEISMANN) und die *Sexualitätshypothese* (BÜTSCHLI-SCHAUDINN). Die beiden ersten, unter denen die Amphimixislehre auch heute noch als die herrschende Auffassung in Biologenkreisen gelten kann, können nun aber durch die neueren Forschungen als widerlegt betrachtet werden.

Die gegenwärtige Problemlage ist folgende: Die Amphimixis ist, wie schon mehrmals hervorgehoben wurde, nur die *Folge* der Befruchtung. Sie kann mithin, wie das übrigens ihr Begründer, AUGUST WEISMANN, schon selbst hervorgehoben hat, niemals die Ursache der ersten Befruchtungsvorgänge, ja strenggenommen überhaupt nicht die Physiologie der Befruchtung erklären. Sie vermag kausal (und nur eine kausale Erklärung ist eine physiologische Erklärung) über die Befruchtung überhaupt nichts auszusagen. Dadurch wird natürlich in keiner Weise die große Bedeutung der Amphimixis für die Biologie herabgesetzt. Man muß sich nur gewärtig halten, daß der erklärende Wert der Amphimixis sich nicht auf die Befruchtung, sondern auf die Folge der Befruchtung, die Vererbung, bezieht; sie ist keine Befruchtungs-, sondern eine Vererbungs- und Artbildungslehre, die eine Fremdbefruchtung zur Voraussetzung hat. Abgesehen von diesen logischen Überlegungen nimmt aber die weite Verbreitung der autogamen Befruchtungsvorgänge, die die neuere Forschung vor allen Dingen bei Protozoen und Tallophyten aufgezeigt hat, der Amphimixis jede Bedeutung als allgemeine Befruchtungshypothese, indem die Amphimixis nur als *Folge eines Teiles* der Befruchtungsvorgänge erscheint.

Der zweiten Gruppe, den Verjüngungshypothesen, ist aber durch meine *Eurodinaversuche* aller Boden entzogen (HARTMANN [1921]). Wurde diese Volvocinee doch jetzt im Laufe von 10 Jahren über 3000 Generationen hindurch bei Ausschluß der Befruchtung ohne physiologische Depressionen und ohne sonstige Regulierung rein agam bei gleicher Teilungsrate gezüchtet. Man hat zwar die Tragweite dieses Resultates einzuengen ver-

sucht durch den Hinweis auf den rein pflanzlichen Stoffwechsel des Versuchsobjektes und die Möglichkeit gegenteiliger Verhältnisse bei rein tierischen Protisten. Aber bei Fragen von derart allgemein biologischer Bedeutung dürfte wohl die Verschiedenheit des Stoffwechsels ziemlich belanglos sein. Dadurch, daß für einen einzigen, wenn auch pflanzlichen Organismus die Verjüngungshypothese ausgeschlossen ist, ist ja auch ihre allgemeine Gültigkeit erledigt, und wir müssen doch wieder nach einem anderen allgemeinen Erklärungsprinzip suchen. Dazu kommt aber, daß mein Mitarbeiter, Herr Dr. BĚLAŘ, auch in mehrjährigen Versuchen für einen tierischen Protisten, das Sontentierchen *Actinophrys sol*, dasselbe Resultat erzielt hat. Und auch für niedere Metazoen, so das Turbellar *Stenostomum leucops* (HARTMANN), unsere Süßwasserhydroiden (GOETSCH, GROSS) und den Oligochäten *Aeolosoma* (HÄMMERLING) hat sich durch genaue Zuchtversuche die dauernde agame Kultivierbarkeit ohne Depression und die Nicht-Notwendigkeit von Befruchtungsvorgängen nachweisen lassen.

Angesichts dieser Sachlage hat man nun vielfach die Meinung vertreten, Befruchtung und Sexualität sei auf ganz verschiedenem Wege in den einzelnen Gruppen phylogenetisch zustande gekommen, und es läge ihr überhaupt keine einheitliche Ursache zugrunde. Zu einem solchen Verzicht liegt jedoch kein Grund vor. Im Gegenteil hat sich gezeigt, daß mit fortschreitender Forschung das so reiche und mannigfache Tatsachenmaterial der morphologischen und physiologischen Erscheinungen der Befruchtung und Sexualität immer mehr mit der Hypothese im Einklang steht, die lange Zeit den beiden anderen gegenüber völlig in den Hintergrund getreten war, der *Sexualitätshypothese*. Das Schicksal derselben ist ein merkwürdiges. Sie geht auf BÜTSCHLI (1887/89) zurück, der sie in seinem Protozoenwerk zuerst formuliert hatte. Unter der Herrschaft der Amphimixis- und Verjüngungslehre war sie aber völlig in Vergessenheit geraten, bis SCHAUDINN (1904) ohne Wissen der älteren Gedankengänge von BÜTSCHLI wieder ähnliche Vorstellungen entwickelt hat. Nach dieser Auffassung ist gewissermaßen jede Protisten- und Geschlechtszelle, ja jede Zelle überhaupt hermaphrodit oder *bisexuell* und besitzt die vollständigen Anlagen (*Potenzen*) des männlichen und weiblichen Geschlechts. Durch das Überwiegen des einen oder anderen Faktors wird eine Zelle männlich oder weiblich in bezug auf eine andere Zelle, bei der der entgegengesetzte Faktor

überwiegt. Dadurch bekommen die Zellen eine männliche oder weibliche *Tendenz* (CORRENS). Eine solche sexuelle Verschiebung kann ohne vorherige Alterserscheinung potentiell jederzeit eintreten, z. B. durch eine Zell- oder Kernteilung, durch verschiedenartige äußere Einflüsse auf zwei getrennte Kerne oder Zellen usw. Sie kann aber auch durch besondere Erbanlagen, sog. Geschlechtsbestimmer, verursacht werden. Auf solche Weise kann man mit HARTMANN (1909) auch Fälle autogamer Befruchtung ohne weiteres erklären.

Alle Folgerungen, die man für die Gültigkeit einer solchen Sexualitätshypothese ziehen mußte, haben nun die neueren Forschungen im weitgehenden Maße bestätigt. Die *eine* ist die, daß bei jeder Befruchtung, auch dort, wo die kopulierenden Gameten morphologisch völlig gleich, *isogam*, sind, doch eine *sexuelle Differenzierung* zwischen den verschmelzenden Geschlechtskernen oder -zellen vorhanden ist. Die neueren Untersuchungen haben es wahrscheinlich gemacht, daß in der Tat eine derartige physiologische Verschiedenheit der Gameten wohl allgemein vorkommt, sie somit einen wesentlichen Zug der Befruchtungsvorgänge ausmacht (BLACKESLEE [1904], BURGEFF [1915], HARTMANN [1917, 1923], KNIEP [1919], BĚLAŘ [1921], SCHREIBER [1925]). Die weitere Voraussetzung dieser Hypothese, daß jedes sexuell differenzierte Individuum sowie jede sexuell differenzierte Gamete zugleich die vollständigen Anlagen des entgegengesetzten Geschlechts besitzt, also trotz einseitiger sexueller Differenzierung potentiell bisexuell ist, kann nach dem reichen Tatsachenmaterial, das die neuen Forschungen über Geschlechtsverteilung und -vererbung zutage gefördert haben, heute als feststehende Tatsache betrachtet werden.

Aber noch eine weitere Voraussetzung mußte man für die Gültigkeit einer Sexualitätshypothese machen, für die bisher nur einige geringe Anhaltspunkte, noch keine Beweise vorliegen. Die genauere vergleichende Betrachtung der autogamen und pädogamen Befruchtungsvorgänge, speziell der Fälle von Parthenogamie, nötigen nämlich zu dem Schluß, daß die Hypothese nur unter der Bedingung zu Recht bestehen könne, wenn die geschlechtliche Differenzierung der Sexualzellen nicht überall eine *absolute*, sondern in gewissen Fällen eine *relative* wäre (HARTMANN [1909]). Nur in diesem Falle, auf Grund von *relativer sexueller Differenzierung*, wäre eine Verschmelzung von weiblichen Gametenkernen, wie sie zum Beispiel bei der Parthenogamie von *Humaria granulata* vorkommt, verständlich. Würde sich die relative Sexualität an irgendeinem Objekt experimentell beweisen lassen, so wäre damit ein schwerwiegender experimenteller Beweis für die Richtigkeit einer allgemein gültigen Sexualitätshypothese erbracht.

Seit mir so die Bedeutung einer relativen Sexualität nicht nur für eine Theorie der Sexualität,

sondern zugleich für eine Theorie des umfassenderen Befruchtungsproblems aufgegangen war, war ich bemüht, ein günstiges Objekt zu finden, an dem sich eine solche experimentell beweisen lasse. Meine vielfachen Bemühungen, die ich zu diesem Zwecke an Süßwasseralgen und Pilzen gewandt habe, haben zu keinem Ziele geführt, wenn sie auch gewisse Anhaltspunkte für das Vorhandensein relativer Sexualität gaben und mich daher bestärkten, in meinen Bemühungen fortzufahren. Versuche an der Braunalge *Ectocarpus siliculosus* in Neapel im Frühjahr 1925 führten denn auch schließlich zum Erfolg¹⁾.

Bei dem Vorhandensein einer relativen Sexualität, auf deren Nachweis nur bei niederen Organismen noch zu rechnen war, wären nicht nur zwei extrem differenzierte, *bipolare* Geschlechter zu erwarten, sondern mehrere Geschlechtsstufen, *multi-polare* (BURGEFF), die sich dann experimentell in der Weise würden nachweisen lassen, daß die Gameten einer Form A in bezug auf die Gameten einer Form B sich als weiblich erwiesen, während sie den Gameten einer dritten Form C gegenüber als männliche Gameten fungierten. Die experimentelle Technik für den Nachweis einer relativen Sexualität gestaltet sich daher ziemlich einfach. Man isoliert eine größere Anzahl von in Gametenbildung begriffenen Organismen, in unserem Falle Algenpflänzchen, in sterilen Gefäßen, setzt nun mit den Gameten der numerierten Pflänzchen die verschiedenen möglichen Kombinationen untereinander an und prüft, welche Gametensorten positiv miteinander reagieren, d. h. kopulieren, und Zygoten liefern.

Der *Ectocarpus siliculosus* von Neapel ist nun für derartige Versuche ganz besonders günstig. Einmal haben wir hier bei morphologischer Isogamie, wie BERTHOLD und OLTMANNs festgestellt haben, ausgesprochen physiologische Anisogamie vor uns, indem die Gameten nur dann kopulieren, wenn sie von verschiedenen Elternpflanzen abstammen. Gegenüber anderen diöcischen Algen, bei denen die gleichen Verhältnisse vorliegen, hat der Neapeler *Ectocarpus siliculosus* nun den großen Vorteil, daß die Art und Weise, in der die Befruchtung zwischen den morphologischen Isogameten sich abspielt, es gestattet, die Gameten der einzelnen Pflanzen direkt als männliche oder weibliche zu kennzeichnen. Die letzteren verlieren nämlich früher ihre Beweglichkeit und setzen sich mit der Schleppgeißel auf der Unterlage fest, während die ersteren bedeutend länger beweglich bleiben und umherschwärmen. Beim Zusammen-setzen der beiden Sorten umschwärmen die männlichen die sich bald festsetzenden weiblichen Gameten wie Spermien ein Ei, und eine der umschwärmenden männlichen nähert sich dann nach kurzer Zeit der weiblichen und verschmilzt mit ihr. Ist das geschehen, so verlassen nach und nach die übrigen männlichen Gameten die nun befruchtete

¹⁾ Ähnliche Resultate wurden auch im Herbst 1924 u. 1925 an der Siphonee *Dasycladus claviformis* erzielt.

Zygote. Die beistehende Figur orientiert über diese Verhältnisse besser als jede weitere Beschreibung (Fig. 1).

Meine an einem sehr großen Material durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß *E. siliculosus* von den von mir untersuchten Fundplätzen in Neapel stets streng diöcisch sich verhielt, während ÖLTMANNs angegeben hatte, daß auch in Neapel nicht so selten monöcische Individuen vorkämen. Vermutlich handelt es sich dabei aber nur um eine Durchwachsung verschiedener *Ectocarpus*-pflanzen. In mehreren Fällen habe ich die Sexualität einer isolierten Pflanze in der Weise noch genauer geprüft, als ich sie in mehrere Teile zerschnitt und nun die Gameten unter sich wie mit Gameten anderer Pflanzen kombinierte. Dabei stellte sich heraus, daß alle diese Teilstücke sich in ihrem sexuellen Verhalten stets vollkommen gleich verhielten.

Als besonders vorteilhaft erwies sich für die Experimente noch der Umstand, daß ein isoliertes *Ectocarpus*-pflänzchen nicht nur einmal Gametangien und Gameten bildet, sondern daß nach Entleerung der zuerst gebildeten Gametangien die Gametenbildung wieder von neuem einsetzt, so daß man von der gleichen Pflanze mehrmals Gametenbildung bekommt. Man kann daher nicht nur die gleiche Kombination an mehreren Tagen in derselben Weise herstellen, sondern auch dieselbe Gametensorte in verschiedenen Kombinationen an verschiedenen Tagen prüfen.

Im ganzen wurden während der Versuchsdauer 56 Einzelindividuen von *Ectocarpus siliculosus*, die in Einzelkultur gehalten wurden, genauer auf ihre Sexualität geprüft. Mit diesen 56 Gametensorten wurden insgesamt 400 Kombinationen angesetzt und untersucht. Die weitaus größte Mehrzahl dieser Kombinationen ergab normale bipolare Sexualität. 16 von den 56 erwiesen sich als männlich, 39 als weiblich. Außer der normalen Sexualität konnte aber 14mal eine wenn auch schwache Geschlechtsreaktion zwischen zwei Gametensorten des gleichen Geschlechts, sowohl zwischen zwei weiblichen wie zwischen zwei männlichen, beobachtet werden.

Das Verhalten der einzelnen Gametensorten bei den verschiedenen Kombinationen zeigte nun deutliche konstante Unterschiede, und die genauere Analyse dieser Verhältnisse gestattete es, daraus festzustellen, welche Gametensorten bei der Reaktion mit Gameten des gleichen Geschlechts ihre geschlechtliche Funktion geändert hatten. Manche normalen Kombinationen gaben nämlich immer sehr starke Reaktionen, d. h. reichliche Befruchtungsgruppen und Zygoten in kürzester Zeit. Bei anderen trat die Reaktion später ein, und die Befruchtungsgruppen waren in deutlich geringer Zahl vorhanden, und bei wieder anderen war die Zahl noch erheblich geringer, etwa nur zwei, drei in einem Präparat. Nach der Art der Reaktion ließen sich daher *starke*, *mittelstarke* und *schwache* ♂♂ sowie *starke*, *mittelstarke* und *schwache* ♀♀ unter-

scheiden¹⁾. Bei den oben erwähnten Ausnahmereaktionen zwischen Gametensorten des gleichen Geschlechtes handelte es sich immer um eine Kombination zwischen einem starken ♀ und einem schwachen ♀, resp. einem starken ♂ und einem schwachen ♂, und die Reaktion selbst fiel, wie schon bemerkt, in solchen Fällen immer sehr schwach aus.

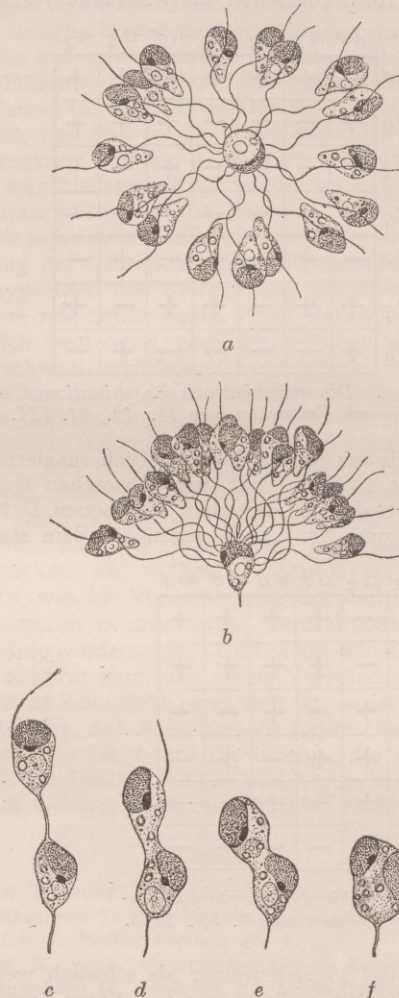


Fig. 1. Kopulation der Gameten bei *Ectocarpus siliculosus* nach BERTHOLD und ÖLTMANNs. a und b weiblicher Gamet, umschwärmt von vielen männlichen Gameten. c-f Kopulation je eines männlichen mit einem weiblichen Gameten. Aus ÖLTMANNs, 1904.

¹⁾ Den verschieden starken Grad der Reaktion konnte ich später nach eingehenderer Vertrautheit mit dem Versuchsobjekt sehr oft nach dem direkten Verhalten der verwendeten Gametensorten voraussagen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß man männliche und weibliche Gameten nicht nur nach ihrem Verhalten bei der Befruchtung, sondern meist schon vorher nach der Dauer der Beweglichkeit unterscheiden kann, ja daß man danach oft schon schwach männliche von stark männlichen und schwach weibliche von stark weiblichen

An der Hand der beistehenden Tabellen seien zwei solcher größerer Versuche noch etwas genauer geschildert. Von den auf der Tabelle 1 wiedergegebenen Kombinationen von 7 Pflanzen erwiesen sich die ♂♂ Nr. 3 und 11 immer als stark männlich, die ♀♀ Nr. 5 und 13 als stark weiblich, und zwar nicht nur an einem Versuchstage, sondern an mehreren. Die ♀♀ Nr. 4 und 7 dagegen stellten sich bei allen Kombinationen als schwache Weibchen

	3♂	4♀	5♀	7♀	11♂	13♀	14♀
3♂	-	+	+	+	-	+	+
4♀	+	-	-	-	+	+	-
5♀	+	-	-	-	+	-	-
7♀	+	-	-	-	-	+	-
11♂	-	+	+	-	-	+	-
13♀	+	+	-	+	+	-	+
14♀	+	-	-	-	-	+	-

Tabelle 1. Die verschiedenen Kombinationen von 7 Pflanzen nach Versuchen vom 18., 19., 21. III. 1925.

heraus. Wie aus der Tabelle ersichtlich, reagierte nun das starke ♀ Nr. 13 mit dem schwachen ♀ Nr. 4 positiv, desgleichen mit dem schwachen ♀ Nr. 7. Da Nr. 4 und Nr. 7 auch gegenüber dem starken

	31♀	32♀	33♂	35♂	38♂	40♂
31♀	-	-	+	+	+	+
32♀	-	-	+	+	+	+
33♂	+	+	-	+	-	-
35♂	+	+	+	-	+	-
38♂	+	+	-	+	-	-
40♂	+	+	-	-	-	-

Tabelle 2. Kombinationen von 6 Pflanzen nach Versuchen vom 7. IV. 1925.

♂ Nr. 3 und 11 sich immer als schwach weiblich erwiesen hatten, so kann man aus diesen Versuchen mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß die Gameten von Nr. 4 und Nr. 7 es sind, die in den betr. Kombinationen mit den stark weiblichen Gameten Nr. 13 trotz ihrer allgemein weiblichen Konstitution als männliche Gameten fungierten. zu unterscheiden vermag. Während nämlich stark männliche Gametensorten bis in die Abendstunden, ja oft noch am nächsten Tag in großer Menge in lebhaftester Bewegung angetroffen werden, kommen stark weibliche oft schon nach einer Stunde zur Ruhe und setzen sich fest. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es dann verschiedene Übergänge. Das einmal festgestellte Verhalten ist bei den einzelnen *Ectocarpus*-individuen auch bei späteren Gametenbildungen konstant.

In Tabelle Nr. 2 ist ein entsprechender Versuch vom 7. IV. wiedergegeben, bei dem männliche Gameten miteinander positiv reagiert haben. Von den hier verwendeten 6 Pflanzen haben sich Nr. 33, 35, 38 und 40 als männliche, Nr. 31 und 32 als weibliche erwiesen. Ganz lehrreich ist das genaue Protokoll, das daher hier zugleich als Beispiel für die genauere Durchführung der Versuche vollständig wiedergegeben sei.

Dasselbe läßt erkennen, daß die männlichen Gameten Nr. 33 mit den weiblichen Nr. 31 und 32 gleich starke Reaktionen ergaben; desgleichen die männlichen Gameten Nr. 38. Die männlichen Gameten von Nr. 35 ergaben dagegen nur mit Nr. 31 starke Reaktionen, mit Nr. 32 dagegen nur mittelstarke bis schwache. Auch mit anderen Weibchen (Nr. 34, 37 und 42) ergab Nr. 35 nur mittelstarke, meist sogar ziemlich schwache Reaktionen. Wie aus der Tabelle und dem Protokoll ersichtlich, reagierte nun aber Nr. 35, das nach den obenerwähnten Versuchen als schwächeres ♂ gegenüber Nr. 33 und 38 angesprochen werden muß, positiv, wenn auch sehr schwach, mit Nr. 33 und 38. Hier sind also die schwächer männlichen Gameten Nr. 35 fraglos diejenigen, die bei der Kombination mit einem anderen starken Männchen als die weiblichen fungieren.

Die eben berichteten Versuche zeigen also, daß es bei *Ectocarpus* sowohl im männlichen wie im weiblichen Geschlecht Sorten von Geschlechtszellen

Protokoll vom 7. IV. 1925.

Positive Kombinationen.

33 × 31	+++	35 × 31	++++	38 × 31	++++	40 × 31	++++
33 × 32	+++	35 × 32	++	38 × 32	+++	40 × 32	++
33 × 41	++	35 × 34	+	44 × 41	++	40 × 41	+++
33 × 43	+++	35 × 37	+	44 × 43	++	40 × 43	++
33 × 35	+	35 × 42	++				
		35 × 38	+	(nur 3 B Gr.)			

Negative Kombinationen.

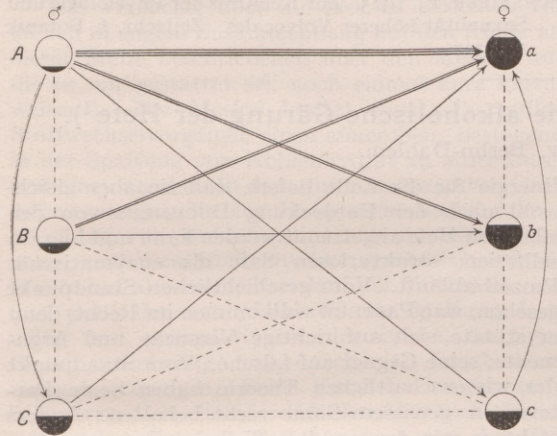
35 × 40	-	33 × 38	-	38 × 33	-
(35 × 44)	-	33 × 40	-	38 × 44	-
31 × 32	-	32 × 34	-	44 × 43	-
31 × 34	-				

♂: 33, 35, 38 und 40. ♀: 31 und 32.

mit verschieden starker geschlechtlicher Tendenz gibt. Wie die Konstitution der verschiedenen gametenbildenden Pflanzen zustande kommt, ob sie erblich festgelegt, rein genotypisch bedingt ist, oder ob, wofür bei diesem Objekt manches spricht, die Außenbedingungen die ausschlaggebende Rolle spielen, also phänotypisch bestimmt wird, das läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit sagen. Darüber werden weitere Versuche mit kultiviertem Material sowohl von parthenogenetischen wie zygotischen Keimlingen Auskunft geben. Daß dagegen solche Unterschiede in der sexuellen Konstitution der gametenbildenden Pflanzen vorhanden sind und daß bei einem entsprechenden Unterschied und Grade der an sich weiblichen oder männlichen Tendenz Gametensorten gleicher

Tendenz miteinander geschlechtlich reagieren können, das geht aus den oben berichteten Versuchen einwandfrei hervor.

Man kann sich diese Vorgänge durch verschiedene quantitative Mischungen der eigentlichen *Geschlechtssubstanzen* bedingt denken und in folgender Weise schematisch verständlich machen: Nehmen wir zunächst an, daß in jeder Geschlechtszelle resp. deren Kern ein bestimmtes Quantum von Geschlechtssubstanzen vorhanden sei, sagen wir rein willkürlich 6 Einheiten. Im indifferenten



$A \times a$	+++ (5-1 = 4)	$B \times a$	++ (4-1 = 3)
	(5-1 = 4)		(5-2 = 3)
$A \times b$	++ (5-2 = 3)	$B \times b$	+
	(4-1 = 3)		(4-2 = 2)
$A \times c$	+ (5-3 = 2)	$B \times c$	-
	(3-1 = 2)		(4-3 = 1)
$A \times B$	- (5-4 = 1)	$B \times C$	-
	(2-1 = 1)		(4-3 = 1)
$A \times C$	+ (5-3 = 2)		(3-2 = 1)
	(3-1 = 2)		
$C \times a$	+ (3-1 = 2)	$a \times b$	-
	(5-3 = 2)		(5-4 = 1)
$C \times b$	- (3-2 = 1)	$a \times c$	+
	(4-3 = 1)		(5-3 = 2)
$C \times c$	- (3-3 = 0)	$b \times c$	-
	(3-3 = 0)		(4-3 = 1)
			(3-2 = 1)

Fig. 2. Schema zur Veranschaulichung der Versuche über relative Sexualität. Weiß bedeutet den männlichen, schwarz den weiblichen Anteil an Geschlechtssubstanzen in den Gameten; die großen Buchstaben bedeuten männliche, die kleinen weibliche Gameten. In A und a kommen 5 Teile des einen Geschlechtes zu einem Teil des anderen, in B und b 4 Teile zu 2, in C und c 3 Teile zu 3. (Streng genommen müßte in C ein Überschuß der männlichen Teile über die weiblichen [etwa 3,2 zu 2,8], umgekehrt in c ein Überschuß der weiblichen Teile vorhanden sein.) Die ausgezogenen Linien bedeuten positive Reaktion, und zwar 3 Striche (3 Kreuze) starke, 2 Striche mittelstarke, ein Strich schwache. Die Richtung der Pfeile deutet das geschlechtliche Verhalten an und zwar verhält sich jeder Gamet, auf den der Pfeil deutet, als weiblich zu dem, von dem der Pfeil ausgeht. Die Kombinationen zwischen den Gameten, die durch punktierte Linien verbunden sind, sind negativ. Die möglichen Kombinationen ergeben dann obige Resultate.

Zustand wären dann 3 Teile weiblich, 3 Teile männlich. Je nachdem die weibliche oder männliche Tendenz zum Überwiegen kommt, könnte sich dann das Verhältnis verschieben, so daß 4 weibliche Teile zu 2 männlichen resp. 5 zu 1 männlichen vorhanden wären oder umgekehrt (Fig. 2). Wir brauchen nun nur noch anzunehmen, daß zum Eintritt einer sexuellen Reaktion eine gewisse Differenz, ein gewisses Gefälle zwischen den beiden kopulierenden Gametensorten vorhanden sein muß (nehmen wir rein willkürlich an, die Differenz zwischen den männlichen resp. weiblichen Geschlechtsanteilen müßten mindestens 2 sein), und daß je nach der Größe der Differenz die Reaktion eine um so stärkere wird, so muß bei den verschiedenen Kombinationen das Resultat herauskommen, das die Versuche gezeigt haben.

Die relative Sexualität, wie sie 1909 als Voraussetzung der Gültigkeit einer allgemeinen Sexualitätshypothese der Befruchtung postuliert wurde, scheint mir somit durch diese Versuche als tatsächlich bestehend erwiesen. Sahen wir doch, daß schwach weibliche Gametensorten mit stark weiblichen und schwach männliche mit stark männlichen kopulierten, wobei die Gametensorten mit schwacher Tendenz ihre Geschlechtswirkung änderten. Das ist aber ganz so, wie es die Theorie verlangt, daß nämlich schwach weibliche gegenüber stark weiblichen als männliche fungieren können, schwach männliche gegenüber stark männlichen als weibliche. Damit ist das erwiesen, was als Voraussetzung der Gültigkeit der BÜTSCHLI-SCHAUDINNSCHEN Sexualitätshypothese gefordert worden war. Und wenn wir auch noch weit entfernt sind, von einem Verständnis dessen, was diese Sexualität eigentlich ist, so ist doch die Vorstellung, daß *Sexualität die tiefste Ursache aller Befruchtung ist*, heute die einzige, die allen tatsächlichen Beobachtungen und Versuchen, die auf diesem Gebiete vorliegen, gerecht wird.

Literatur.

- BĚLAŘ, K., 1921. Untersuchungen an *Actinophrys sol* Ehrenberg I. Die Morphologie des Formwechsels. Arch. f. Protistenkunde 46, 1.
- BĚLAŘ, K., 1924. Untersuchungen an *Actinophrys sol* Ehrenberg II. Beiträge zur Physiologie des Formwechsels. Arch. f. Protistenkunde 48, 371.
- BERTHOLD, G., 1881. Die geschlechtliche Fortpflanzung der eigentlichen Phaeosporen. Mitt. a. d. zool. Stat. Neapel 2.
- BERTHOLD, G., 1897. Bemerkungen zu der Abhandlung von FR. OLTMANN'S, Über Scheinkopulationen bei *Ectocarpus* und anderen Algen. Flora 83, 419.
- BLAKESLEE, A. F., 1904. Sexual reproduction in the Mucorineal. Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) 40.
- BRUNSWIK, H., 1924. Untersuchungen über die Geschlechts- und Kernverhältnisse bei der Hymenomycetengattung *Coprinus*. Botan. Abhandlung.
- BURGEFF, H., 1914/15. Untersuchungen über Variabilität, Sexualität und Erblichkeit bei *Phycomyces nitens* KUNTZE. Flora 107, 108.

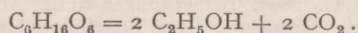
- CORRENS, C., 1913. Geschlechtsverteilung und Geschlechtsbestimmung. Handwörterbuch der Naturwissenschaft 4.
- GOETSCH, W., 1921, 1922, 1923. Beiträge zum Unsterblichkeitsproblem der Metazoen I—IV. Biol. Zentralbl. 41, 42, 43.
- HÄMMERLING, J., 1924. Die ungeschlechtliche Fortpflanzung und Regeneration bei *Aeolosoma hemprichii*. Zool. Jahrb. 41.
- HARTMANN, M., 1909. Autogamie bei Protisten und ihre Bedeutung für das Befruchtungsproblem. Arch. f. Protistenkunde 14.
- HARTMANN, M., 1917. Ergebnisse und Probleme der Befruchtungslehre im Lichte der Protistenforschung. Naturwissenschaften 6.
- HARTMANN, M., 1921. Die dauernd agame Zucht von *Eudorina elegans*. Exp. Beiträge zum Befruchtungs- und Todproblem. Arch. f. Protistenkunde 43.
- HARTMANN, M., 1923. Über sexuelle Differenzierung und relative Sexualität. In „*Studia Mendeliana*“, Brünn.
- KNIEP, H., 1919. Über morphologische und physiologische Geschlechtsdifferenzierung. Verhandl. d. phys.-med. Ges., Würzburg.
- OLTMANN, FR., 1899. Über die Sexualität der Ectocarpus. Flora 85, 1.
- OLTMANN, FR., 1922. Morphologie und Biologie der Algen, 2. Aufl. II. Jena.
- SCHREIBER, E., 1925. Zur Kenntnis der Physiologie und Sexualität höherer Volvocales. Zeitschr. f. Botanik 17, 337.

Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung der Hefe¹⁾.

Von OTTO MEYERHOF, Berlin-Dahlem.

I.

Seit den Tagen PASTEURS beschäftigt sich die Forschung mit dem Einfluß des Sauerstoffs auf die Gärung der Hefe, ohne daß es bisher gelang, volle Klarheit über den Tatbestand und seine Bedeutung zu gewinnen. Der große französische Forscher hatte den Extrakt seiner Anschauungen über die Gärung in die These zusammengefaßt: „*La fermentation est la vie sans air*“. Dieser kurze Satz meint außerordentlich viel. Es sollte damit einmal ausgedrückt sein, daß die Gärung eine Lebenstätigkeit von Zellen ist, nicht, wie LIEBIG und andere meinten, eine chemische Zersetzung toten Materials oder ein katalytischer Vorgang, ferner, daß die Gärung eine *sauerstofflose* Zuckerspaltung ist, die in Abwesenheit von Luft vor sich gehen kann. Aber der Ausdruck „*vie sans air*“ sollte noch mehr bedeuten: Die Gärung wird damit selbst als ein Lebensprozeß, als anaerobe Atmung angesprochen, durch die die Energie für den Unterhalt des Wachstums und anderer vitaler Tätigkeiten in gleicher Weise geliefert würde wie in Anwesenheit von Sauerstoff durch die aerobe Atmung. Aus diesem Grunde postulierte PASTEUR, daß Gärung und Sauerstoffatmung alternierende Vorgänge der Zelle seien, die in der gleichen Sauerstoffaffinität der Zellsubstanz ihren Ursprung hätten: In Abwesenheit von Luft entreißt die Zelle den Sauerstoff dem Zucker selbst, indem unter Reduktion der einen Hälfte des Moleküls die andere oxydiert wird. Dies soll das gleichzeitige Auftreten des Reduktionsproduktes Alkohol und des Oxydationsproduktes Kohlensäure bei der Gärung erklären:



In Anwesenheit von Luft kommt es nicht zu einer Reduktion, sondern zu vollständiger Verbrennung des Zuckers; infolgedessen bleibt die Gärung hier aus.

Über den ersten Teil der PASTEURSchen These sind die Akten heute geschlossen. Man weiß, daß die Gärung in Abwesenheit von Sauerstoff die

¹⁾ Ausführliche Veröffentlichung: Biochem. Zeitschrift 162, 43. 1925.

Energie für die Zelle liefert, daß sie aber gleichwohl nach der Entdeckung BUCHNERS von der lebenden Hefe abgetrennt werden kann und hier im zellfreien, strukturlosen Saft als enzymatischer Prozeß abläuft. Vom geschichtlichen Standpunkt gesehen, war PASTEUR vollkommen im Recht, denn er stützte sich auf richtige Versuche und Argumente, seine Gegner auf falsche. Vom Standpunkt der wissenschaftlichen Theorie haben beide Parteien in gewissem Sinne recht behalten. Anders steht es mit dem zweiten Teil der PASTEURSchen Lehre. Dieser ist bis heutigentags ungeklärt und umstritten. PASTEUR wußte es selbst, daß die letztgenannten Konsequenzen seiner Lehre nicht genau zutreffen: die Hefe gärt nicht nur in Abwesenheit, sondern auch in Anwesenheit von Sauerstoff. Er machte deshalb außerordentliche Anstrengungen, diesen widerspenstigen Tatbestand seiner These gefügig zu machen und wenigstens einen quantitativen Einfluß des Sauerstoffes festzustellen. So zeigte er unter anderem, daß für den gleichen Hefezuwachs in Sauerstoff ein geringerer Gärungsumsatz nötig sei als in Stickstoff. Indessen ist es klar, daß man die Frage so stellen muß, ob der Sauerstoff einen Einfluß auf die Gärungsgeschwindigkeit einer gegebenen Hefemenge hat, in kurzer Zeit und in reiner Zuckermenge, also unter Ausschluß des Wachstums. Die Versuche verschiedener Autoren gaben widersprechende Resultate. Schließlich aber beruhigte man sich mit den scheinbar endgültigen Ergebnissen von HANS BUCHNER und RAPP¹⁾ auf Grund sehr umfangreicher Versuchsreihen, wonach der Sauerstoff ohne jeden Einfluß auf die Gärungsgeschwindigkeit war. Daraus entstand noch eine weitere Schwierigkeit für PASTEURS These, daß die Gärung der energetische Ersatz der Sauerstoffatmung wäre. Man mußte danach annehmen, daß unter anaeroben Bedingungen die Gärung die Energie für die Zelleistungen lieferte, unter aeroben aber, ohne daß sie sich quantitativ irgendwie verändert hätte, dies nicht mehr täte, sondern diese Rolle der Sauer-

¹⁾ „Zymasegärung“ von E. BUCHNER, HANS BUCHNER und M. HAHN, Kapitel 4. München 1903.

stoffatmung überließ und nun ohne biologische Aufgabe weiter fortbestünde, eine offenbare Energievergeudung, die mit der Zweckmäßigkeit der organischen Wesen schwer zu vereinigen war. Diese Schwierigkeiten verschwinden jedoch durch die im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse, und die PASTEURSche Lehre von dem Einfluß des Sauerstoffes auf die Gärung wird damit, wenn auch in etwas anderer Gestalt, zu neuem Leben erweckt.

II.

Die Versuche, über die hier zu berichten ist, stehen in engem Zusammenhang mit den früher an dieser Stelle beschriebenen über den Muskel, auf die es mir gestattet sei, noch einmal kurz hinzuweisen¹⁾. Der Muskel besitzt zwei selbständige Stoffwechselvorgänge, einen anaeroben, bestehend in der Spaltung von Kohlenhydrat zu Milchsäure, und einen aeroben, in dem unter Aufwand von Oxydationsenergie, die zur Hauptsache aus der Verbrennung von Kohlenhydrat stammt, die Milchsäure wieder zu Kohlenhydrat synthetisiert wird. Wir haben also einen Kreislauf der Milchsäure vor uns, wobei der erste Halbkreis, die Spaltung, freiwillig und anoxydativ ist, der zweite, die Synthese, unfreiwillig und durch die Oxydationsenergie erzwungen. Beide Vorgänge können zeitlich getrennt voneinander ablaufen, aber auch gleichzeitig. In letzterem Fall hängt es von der Geschwindigkeit jedes der beiden Prozesse ab, ob die Anhäufung der Milchsäure nur verzögert wird oder auch ganz ausbleibt. Unabhängig aber von der absoluten und relativen Geschwindigkeit der beiden Stoffwechselphasen macht eine bestimmte Oxydationsgröße stets annähernd ein und denselben Spaltungsumsatz rückgängig: der Aufwand von 3 Molekülen Sauerstoff, hinreichend, um 1 Äquivalent von Milchsäure zu oxydieren, wandelt zwischen 3 und 6, im allgemeinen etwa 4 Milchsäuremoleküle in Kohlenhydrat zurück. Die Größe:

Mol. verschwundene Milchsäure

Mol. oxydierte Milchs.-Äquivalente

oder allgemeiner:

Mol. rückgängig gemachter Spaltungsumsatz

Mol. Oxydationsumsatz

(wo Mol. stets auf die gleiche Molekülart zu beziehen ist), ist angenähert konstant, 3—6. Dieser Bruch wurde als Oxydationsquotient der Milchsäure bezeichnet; allgemeiner wollen wir ihn den Spaltungs-Oxydationsquotienten nennen. Weiterhin fand sich, daß der Muskel ebenso zur Synthese von Brenztraubensäure zu Zucker unter Aufwand von Oxydationsenergie befähigt ist, ein Vorgang, der einen Spaltungs-Oxydationsquotienten von gleicher Größe besitzt. Auf der anderen Seite aber gilt nach WARBURG und seinen Mitarbeitern²⁾ die gleiche Gesetzmäßigkeit für die Milchsäure-

spaltung des Zuckers auch in anderen tierischen Geweben und ist besonders ausgeprägt bei wachsendem Epithel, bei dem der Spaltungsumsatz sehr groß ist. Auch im Stoffwechsel der Mikroorganismen ist dasselbe nachzuweisen, nämlich bei den Milchsäurebakterien, gleichgültig, ob sie rein aerob oder weitgehend anaerob sind. Die Sauerstoffatmung bringt stets einen bestimmten Spaltungsumsatz zum Verschwinden, wobei der normale Oxydationsquotient von 3—6 gilt¹⁾.

III.

Nun aber, und damit kommen wir auf das engere Thema wieder zurück, finden wir die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für andere Zuckerzersetzen, nämlich vor allem für die alkoholische Gärung der Hefe. Will man hier den Einfluß des Sauerstoffes feststellen, so kommt es also nicht auf die *Sauerstoffkonzentration* an, abgesehen davon, daß sie für die Atmung der Zelle hinreichend groß sein muß, sondern allein auf die *Atmungsgröße*. Dies war der Mangel von BUCHNER und RAPP, aber auch von PASTEUR, daß sie die Größe der Atmung im Vergleich zur Gärung nicht bestimmten, auch in ihren Überlegungen nicht in Rücksicht gezogen haben. Sie bedienten sich der Brauerei-Unterhefe. Es zeigt sich nun, daß die Atmung der Bierhefen im Vergleich zur Gärung so gering ist, daß sie in Sauerstoff nur etwa 1 Mol. Zucker oxydieren, während sie im gleichen Zeitraum 30—90 vergären. Es bedarf einer sehr verfeinerten Methodik, um hier noch eine Einschränkung des Spaltungsumsatzes durch die Atmung nachzuweisen; dann findet man sie in der richtigen Größenordnung. Die Aufklärung der obwaltenden Beziehungen wird aber dadurch sehr erleichtert, daß die Atmungsgröße der verschiedenen Heferassen außerordentlich variabel ist, während die in Stickstoff gemessene Gärungsgröße in verhältnismäßig engen Grenzen schwankt. Wir wollen hier, einem Vorschlag WARBURGS folgend, Atmungsgröße (Q_{O_2}) und Gärungsgröße (Q_{CO_2}) ausdrücken durch die Kubikmillimeter Gas, die von 1 mg Hefe-Trockensubstanz in einer Stunde verbraucht oder produziert werden. Q_{O_2} (Atmung) ist bei der Brauerei-Unterhefe in reiner Phosphatlösung 5—10 und erhöht sich in Phosphat-Zuckerlösungen im allgemeinen, aber nicht gleichmäßig bei allen Bierhefen, auf gut das Doppelte. Q_{CO_2} (N_2), d. h. die Gärungskohlensäure, in Stickstoff gemessen, ist 200—250. Ganz anders aber verhalten sich Brennerei- oder Bäckerhefe, die sog. Preßhefen. Zwar finden wir hier die gleiche oder noch eine größere Gärung, Q_{CO_2} (N_2) von 250—300, und andererseits besitzt die Atmung in Phosphatlösung einen Q-Wert von 8—10, so daß kein ausgesprochener Unterschied gegen die Bierhefen zu bestehen scheint. Bringen wir aber die Preßhefe in Zuckerlösung, so steigt die Atmung aufs Acht- bis Zehnfache. Diese große Atmung hat

¹⁾ Naturwissenschaften 12, 181. 1924; 12, 1137. 1924.

²⁾ WARBURG, NEGELEIN und POSENER, Biochem. Zeitschr. 152, 309. 1924.

¹⁾ O. MEYERHOF und P. FINKLE, Chemie d. Zelle u. Gewebe 12, 157. 1925.

nun einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Gärung; hier sinkt in Sauerstoff die Zuckergärung auf ein Drittel, ja in manchen Fällen viel mehr, bis auf ein $\frac{1}{12}$ der anaeroben Größe. Wieviel sie sinkt, hängt ausschließlich von dem Sauerstoffverbrauch und der anaeroben Gärung ab. *Denn in allen Fällen bringt dieselbe Sauerstoffmenge denselben Gärungsumsatz zum Verschwinden.* Der Spaltungsoxydationsquotient

rückgängig gemachter Gärungsumsatz in Mol. Zucker
Oxydationsumsatz in Mol. Zucker

liegt in allen Versuchen mit Preßhefe (etwa 25), zwischen 4,0 und 8,7 und ist durchschnittlich 6. Der Durchschnittswert des Quotienten bei den verschiedenen Heferassen — außer 3 Arten Preßhefe wurden noch 7 andere Rassen untersucht — zeigt gewisse Unterschiede, ist aber immer zwischen 2,5 und 7,5 gelegen; für die stärker atmenden Hefen, wo er am genauesten zu untersuchen ist, zwischen 4 und 7,5. Diese eigentümliche Größe ist also fast genau die gleiche, wie wir sie bei den verschiedenen Milchsäurespaltungen gefunden haben. Daß für das Herabgehen der Gärung in Sauerstoff ausschließlich die Atmungsgröße entscheidet, kann man sehr deutlich machen durch Vergiftung der Hefe mit Blausäure. Diese hemmt in etwa $\frac{n}{500}$ -Lösung die Atmung um 90%, die anaerobe Gärung nur gegen 10%. Fügt man Blausäure zu der in Sauerstoff gärenden Hefe, so steigt sofort die Gärung ums Mehrfache ihrer ursprünglichen Größe und beträgt jetzt annähernd, aber nicht völlig, so viel wie die Gärung in Stickstoff. Die Differenz, die hier noch bleibt, ist genau gleich der, die sich aus der in Blausäure noch persistierenden Atmung mit Hilfe des Oxydationsquotienten berechnen läßt.

Bisher haben wir das Verhalten der untergärigen Bierhefe und der Preßhefe betrachtet. Der Stoffwechselfypus der obergärigen Bierhefen und Weinhefen stimmt mit dem der Bierunterhefe zwar nicht vollständig, aber doch weitgehend überein, so daß wir auf die bestehenden Unterschiede nicht eingehen, zumal die verschiedenen Rassen selbst voneinander darin abweichen. Wohl aber beansprucht der Stoffwechsel der *wilden Hefen* ein besonderes Interesse, den wir am Beispiel der Torula, der sog. Mineralhefe, beschreiben wollen, zumal die Torula wohl als die oder eine Stammutter der Kulturhefen aufgefaßt werden darf. Die Gärungsgröße der Torula in Stickstoff, $Q_{CO_2} (N_2)$, ist 250–300, wie die der Preßhefe; die Atmung in Phosphatlösung ist aber $2\frac{1}{2}$ mal so groß, ($Q_{O_2} = 25$), und auch hier steigt die Atmung in Zuckerlösung auf etwa das Achtfache, also auf ein Q_{O_2} von 180–200. *Die Folge dieser großen Atmung ist, daß die Gärung in Sauerstoff fast vollständig verschwindet.* Dabei finden wir einen normalen Oxydationsquotienten von 4. Wir können ohne weiteres den Stoffwechsel der Torula so ändern, daß er dem der Preßhefe fast genau gleich wird, nämlich durch Zusatz von

$\frac{n}{1000}$ -Blausäure, die die Atmung etwa auf die Hälfte herabsetzt und die Gärung in Stickstoff kaum beeinflusst. Die Gärung in Sauerstoff steigt dadurch auf das Zehnfache und beträgt nunmehr halb so viel wie die anaerobe Gärung. Während von den wilden Hefen in Sauerstoff nur noch 0,3 Zuckermoleküle vergoren werden bei Oxydation von einem Molekül, werden jetzt in Blausäure auf ein oxydiertes 4 vergoren, wie bei der Preßhefe. Bei den Bier- und Weinhefen aber werden 30–90 Moleküle vergoren, während eins verbrennt.

IV.

Wir sehen nunmehr, daß die uns vom energetischen Standpunkt unverständlich gewesene Gärung der Hefe in Sauerstoff nichts anderes ist als das Ergebnis der menschlichen Züchtung. Die wilden Hefen, von denen die Kulturhefen abstammen, verhalten sich ganz allgemein wie die Torula, wie ich auch noch an einer anderen wilden Hefe (Kahm-Hefe) feststellen konnte: sie gären in Sauerstoff nicht. Die Kulturhefen aber haben durch die Züchtung keine primären physiologischen Fähigkeiten neu gewonnen, sondern eher solche eingeübt. Die Atmung ist bei etwa konstant gebliebener Gärungsgröße in 2 Etappen heruntergegangen: die absolute Größe der Atmung in mineralischer Lösung ist auf etwa ein Drittel gesunken. So entsteht der Stoffwechsel der Preßhefen, und die Eigenschaft dieser Atmung, in Zuckerlösung auf etwa das Acht- bis Zehnfache zu steigen, ist der Bier- und Weinhefe in großem Maße verloren gegangen.

Diese Fähigkeit ist aber merkwürdigerweise nicht völlig verschwunden, sondern kann durch längeren Aufenthalt von Bierhefen in mineralischer Zuckerlösung teilweise wieder entstehen. Sowohl bei der Bieroberhefe wie bei manchen Unterhefen steigt die Atmungsgröße durch 15-stündigen Aufenthalt in etwa 0,5proz. Zuckerlösung auf das Drei- bis Vierfache des Anfangswertes (bei der Oberhefe z. B. von Q_{O_2} 6,5 bis auf Q_{O_2} 30). Die anaerobe Gärung sinkt dabei etwas ab (z. B. von Q_{CO_2} 110 auf 70). Infolge des Gesetzes des Oxydationsquotienten beträgt nunmehr die Gärung in Sauerstoff nur noch etwa die Hälfte wie in Stickstoff, während am Anfang der Unterschied weniger als 10% betrug. Der vorher nur ungenau zu bestimmende Oxydationsquotient ergibt sich nunmehr bei der ungestimmten Ober- und Unterhefe zu 3,3–5,3, also ganz normal.

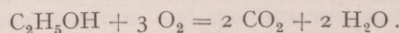
Eine geringfügigere Umstimmung in Richtung der wilden Hefen gelingt auch mit Preßhefen. Die Analyse dieser eigentümlichen Erscheinung ist bisher noch nicht genauer durchgeführt. Abzuweisen ist der Gedanke, daß sie durch das Aufkommen rein aerober Hefezellen verursacht sei. Dies könnte die Wirksamkeit des Oxydationsquotienten nicht erklären: die hinzukommende Atmung der Zelle B kann natürlich nicht die Gärung der Zelle A in Sauerstoff herabdrücken.

Überblicken wir den Typus des Zuckerstoffwechsels bei den Kulturhefen, so ergibt sich eine auffällige Ähnlichkeit mit dem von O. WARBURG entdeckten Stoffwechsel der Carcinomzelle. Nach WARBURG ist die Geschwindigkeit der Zuckerspaltung zu Milchsäure bei rasch wachsenden Geweben stark erhöht, so vor allem beim embryonalen Wachstum. Nachweislich wird indes diese Milchsäurebildung nur anaerob, denn in Sauerstoff wird sie durch eine entsprechend große Atmung zum Verschwinden gebracht, mit einem Oxydationsquotienten von ziemlich genau 6. Während nun beim Übergang zur Wachstumsruhe die anaerobe Milchsäurebildung sinkt, steigt sie bei den bösartigen Geschwülsten auf den embryonalen Wert, aber die Atmung steigt nicht mit, sondern sinkt sogar. Es bleibt somit ein großer Spaltungsstoffwechsel in Sauerstoff übrig, so daß im gleichen Zeitraum etwa 12mal so viel Zuckermoleküle zu Milchsäure vergoren als verbrannt werden. Dabei kann die Carcinomzelle von dieser Spaltungsenergie leben, sowohl in Gegenwart wie in Abwesenheit von Sauerstoff. Die Umstimmung des Stoffwechsels vom embryonalen Gewebe zu dem des Carcinoms ist also genau die gleiche wie die vom Stoffwechsel der Torula zu dem der Kulturhefen und ist beide Male durch das Herabgehen der Atmung hervorgerufen. Hinzuzufügen ist, daß Atmungs- und Gärungsstoffwechsel der Torula, auf gleiche Temperatur bezogen, pro Milligramm Trockengewicht etwa 40mal so groß sind wie beim embryonalen Gewebe kleiner Warmblüter (Hühnerembryo, Rattenembryo).

V.

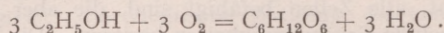
Worauf ist nun der hemmende Einfluß der Atmung auf den Gärungsstoffwechsel zurückzuführen? Beim Muskel läßt sich beweisen, daß diese Hemmung der Milchsäurebildung in Sauerstoff nichts anderes ist als eine wirkliche Rückgängigmachung, indem die Phasen der Spaltung und Synthese zeitlich getrennt werden können. Ähnliches gilt, wie ich in Gemeinschaft mit Dr. TAKANE fand, auch für die Säugetierleber und Gehirn. In der Tat erklärt dies auch den Einfluß des Sauerstoffes auf die alkoholische Gärung, wobei sogar wahrscheinlich die Resynthese bei denselben Produkten einsetzt wie im tierischen Gewebe, nämlich bei der Milchsäure oder Brenztraubensäure. Bereits FÜRTH und seine Mitarbeiter haben beobachtet, daß verschiedene Stoffe von der sauerstoffdurchlüfteten Hefe in Zucker verwandelt werden können, nämlich vor allem Milchsäure, Brenztraubensäure, Alkohol. Nun zeigen eine Reihe derjenigen Substanzen, die wir, vor allem durch NEUBERG, als Intermediärprodukte der Gärung kennen gelernt haben, eine äußerst auffällige Wirkung auf die Hefeatmung. Sie verhalten sich fast genau wie Zucker, d. h. sie erhöhen die Atmungsgröße der Preßhefen und der wilden Hefen auf das 6—9fache, dagegen die Atmung der Bier- und Wein-

hefen höchstens auf das 1½fache. Es sind dies Methylglyoxal, Milchsäure, Brenztraubensäure, Acetaldehyd, Essigsäure, Alkohol. Unwirksam sind dagegen Glycerin, Glycerinaldehyd, Aceton, β-Oxybuttersäure, Acetaldehyd und Acetoin (durch Vereinigung zweier Aldehydmoleküle entstanden). Die zuckergleiche Wirkung der erstgenannten Stoffe muß auf ihre Rückverwandlung in Zucker bezogen werden. Es ist dies beim Alkohol und Acetaldehyd leicht quantitativ zu messen durch Bestimmung des respiratorischen Quotienten. Verbrennt z. B. Alkohol total, so gilt die Gleichung:



Der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ muß 0,66 sein.

Wandelt sich aber Alkohol in Zucker um, so verbraucht er Sauerstoff ohne Kohlensäurebildung. Für die Verwandlung in 1 Mol. Zucker gilt die Gleichung:



Der respiratorische Quotient ist 0. Tatsächlich findet man bei der Oxydation des Alkohols durch Preßhefe einen r. Q. von 0,35; es werden danach etwa 3 Mol. Alkohol zu Zucker oxydiert, während eins verbrennt; ähnlich verhält sich Acetaldehyd.

Auf Grund dieser Befunde könnte man annehmen, daß die Rückverwandlung in unserem Fall über den Alkohol geschähe. Quantitative Betrachtungen lassen aber dies als Hauptreaktion ausschließen. Wir hatten vorhin die Hemmung des Gärungsstoffwechsels durch Sauerstoff nur mittels der Gärungskohlensäure bestimmt. Es ist hinzuzufügen, daß diese Hemmung ebenso den Alkohol betrifft; die Gärungsgleichung bleibt in Sauerstoff gewahrt. Würde nun der Kreislauf des Kohlenhydrats zur Hauptsache über die Alkoholstufe verlaufen, so könnte 1 Mol. Atmungssauerstoff nur 1 Mol. Gärungskohlensäure und 1 Mol. Alkohol zum Verschwinden bringen, während in Wirklichkeit 1,5—2,5 Mol. verschwinden, was dem Oxydationsquotienten von 4,5—7,5 entspricht. Obwohl die Synthese des Alkohols zu Zucker sich zweifellos in einem gewissen Umfange abspielt und als wechselnder Teilfaktor der Gesamtsynthese für die Schwankungen des Oxydationsquotienten mitverantwortlich ist, so muß der Hauptkreislauf über ein Intermediärprodukt führen, bei dem die Gärungskohlensäure noch nicht abgespalten ist. Es kommen hierfür nur Methylglyoxal, Milchsäure oder Brenztraubensäure in Betracht. Da diese leicht ineinander übergehen können, ist die Wahl beliebig. Mit diesem Resultat haben wir den Anschluß an den Kohlenhydratumsatz im Muskel wieder gefunden: *Ein und derselbe Kreislauf des Kohlenhydrats spielt sich bei der Atmung in der ganzen belebten Natur ab.*

In der Bilanz macht sich dieser Kreislauf wesentlich nur dadurch geltend, daß in Sauerstoff weniger Kohlenhydrat gespalten wird als in Stick-

stoff. Trotzdem ist aber auch in der Hefe ein Anhaltspunkt für die wirkliche Resynthese vorhanden. Die Zelle nimmt nämlich in Sauerstoff einen größeren Teil des in der Lösung befindlichen Zuckers auf als unter anaeroben Bedingungen und assimiliert ihn als höheres Kohlenhydrat. Diese Assimilation beträgt unter meinen Versuchsbedingungen bei Preßhefe in Stickstoff 20–30%, in Sauerstoff 50–100% des jeweiligen Zuckerabbaues¹⁾. Trotz dieser gesteigerten Assimilation und der gleichzeitigen Atmung aber wird in Sauerstoff weniger Zucker aus der Lösung entfernt als in Stickstoff.

VI.

Nach diesen Ergebnissen erscheint die PASTEURsche Lehre von dem alternierenden Charakter der Gärung als energetischen Ersatzes der Atmung in einem neuen Licht. Anaerobe Kohlenhydrat-spaltung und Sauerstoffatmung sind zwei unabhängige Stoffwechselvorgänge, zu denen, wie es scheint, alle Zellen befähigt sind, die aber sehr wechselnde Geschwindigkeiten besitzen. (Die Verhältnisse bei den obligat anaeroben Bakterien sind noch nicht geklärt.) Der Spaltungsstoffwechsel ist in manchen Zellarten besonders groß, im arbeitenden Muskel, in rasch wachsendem Epithel und schließlich, wie OTTO WARBURG feststellte, auch in den nervösen Organen (Gehirn, Netzhaut); ferner auch bei den sich schnell vermehrenden Mikroorganismen. *Die Atmung aber wirkt auf den Spaltungsstoffwechsel dadurch ein, daß ihre Energie dazu dient, ihn rückgängig zu machen.* In welchem Maße dies geschieht, ob in Sauerstoff die Spaltung in der Bilanz unterdrückt oder nur verlangsamt wird, hängt wesentlich von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der anaeroben Spaltung und der Atmung der Zelle ab, in geringerem Grade von Schwankungen der Größe des Oxydationsquotienten. Nehmen wir uns das Recht, die Verhältnisse vom Muskel zu verallgemeinern, so sehen wir die biologische Bedeutung dieses Kreislaufes, der vom chemischen Standpunkt aus sinnlos scheinen könnte, vollkommen ein: Die Zelle bedarf der Intermediär- oder Endprodukte der Spaltung in großem Umfang für ihre vitalen

¹⁾ Außer durch alkoholische Gärung und Assimilation schwindet auch ein kleiner Teil des Zuckers durch Nebenprozesse, insbesondere Bildung organischer Säuren. Auch diese Säurebildung steigt in Sauerstoff auf das Doppelte. Indes ist die Mehrbildung von Säuren unter aeroben Bedingungen höchstens einem Sechstel des Sauerstoffverbrauchs äquivalent, und kann nicht den Rückgang der Gärung in Sauerstoff erklären; doch kompliziert dieser Umstand die genaue zahlenmäßige Deutung des „Spaltungs-Oxydationsquotienten“.

Leistungen, wohl vor allem für die Bewegungsvorgänge bei der mechanischen Arbeit und beim Wachstum. Die hierfür benötigte Energie und Substanzmenge ist aber groß, und es muß daher ein umfangreicher Stoffumsatz stattfinden.

Aus diesem Grunde ist die folgende energetische Überlegung von Wichtigkeit: die Verbrennungswärme von Traubenzucker (gelöst) beträgt pro Mol. 676,0 kcal, die von 2 Mol. Äthylalkohol (in Wasser, verdünnt) 651,0 kcal, die von 2 Mol. Milchsäure (in Wasser gelöst, verdünnt), ebenfalls genau 651,0 kcal¹⁾. Indem der Kreislauf des Kohlenhydrats auch bei der alkoholischen Gärung über die Milchsäurestufe führt, wird tatsächlich die ganze bei der Gärung gewonnene Energie bereits bei der Spaltung zu Milchsäure frei, der Übergang von hier zu Alkohol und Kohlensäure verläuft ohne Wärmetönung. An dieser Betrachtung ändert sich nichts, wenn wir die Milchsäure als Intermediärprodukt durch Brenztraubensäure ersetzen, das von NEUBERG als solches nachgewiesen ist. In diesem Fall wird beim Übergang eines halben Zuckermoleküls in Brenztraubensäure, der ja mit einer Oxydation verbunden ist, noch viel mehr Wärme frei [molare Verbrennungswärme der Brenztraubensäure, gelöst, verdünnt, 274,5 kcal¹⁾], doch wird dies durch die gleichzeitige Reduktion des Acetaldehyds zu Alkohol kompensiert, deren Verbrennungswärmen in wässriger Lösung genau die gleiche Differenz besitzen wie Brenztraubensäure und Milchsäure. Die Milchsäuregärung und die alkoholische Gärung des Zuckers machen also genau die gleiche Energie frei; in der Phase der Resynthese wird diese aus der Oxydationsenergie zurückgewonnen.

Funktionell und vielleicht auch genetisch ist der primäre Stoffwechsel offenbar ein Spaltungsstoffwechsel, der zur Bestreitung der Zelleistungen hinreichend ist, aber eine Vergeudung organischen Materials bedeutet. Die Sauerstoffatmung, die ein an sich unabhängiger Prozeß ist, greift in diesen Spaltungsumsatz ein, indem sie unter Aufwand einer verhältnismäßig kleinen Substanzmenge ihre Energie für die Resynthese der Spaltprodukte zur Verfügung stellt; sie steht also im Dienste der Stoffersparnis. Ein Teil der Zelleistungen, und vielleicht gerade diejenigen, die ursprünglich von Spaltungsprozessen bewirkt wurden, werden es auch weiterhin, nur daß — in der Bilanz — nunmehr dieser anaerobe Stoffwechsel nicht mehr sichtbar wird. Diese Verallgemeinerungen der Versuchsergebnisse seien zum Schluß gestattet. Sie können der Forschung vielleicht einen neuen Weg zeigen.

¹⁾ Daten auf Grund neu bestimmter Lösungs- und Verbrennungswärmen.

Versuche über Kohlensäureassimilation.

VON OTTO WARBURG, Berlin-Dahlem.

Die Assimilationsversuche, über die ich im folgenden berichte, sind in den Jahren 1922 bis 1925 in dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, im wesentlichen unter Mitarbeit von E. NEGELEIN, ausgeführt worden. Das Versuchsobjekt war *Chlorella*, suspendiert in KNOPScher Lösung.

Die Assimilationskurve.

Bestrahlt man grüne Zellen mit verschiedenen Intensitäten (i), und mißt die Assimilationsgeschwindigkeiten (v), so erhält man Kurven von der Form der Fig. 1, in der i und v in willkürlichen Einheiten eingetragen sind. $\frac{dv}{di}$ ist bei kleinen Intensitäten konstant, nimmt mit wachsender Intensität ab und wird schließlich Null.

BLACKMAN machte die wichtige Entdeckung, daß die Assimilationsgeschwindigkeit bei niedrigen

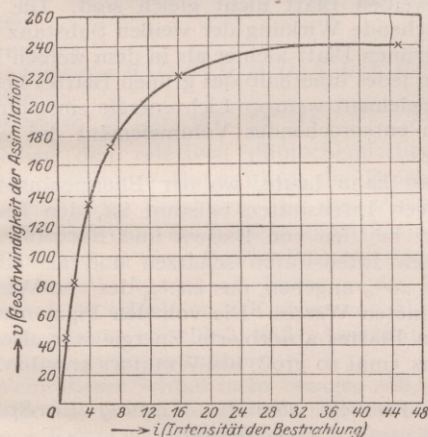


Fig. 1.

Intensitäten — in dem Gebiet des geraden Anfangsteiles der Kurve — von der Temperatur unabhängig ist, daß aber die Assimilationsgeschwindigkeit bei intensiver Bestrahlung mit der Temperatur stark ansteigt. Es bestimmen also, je nach der Intensität der Bestrahlung, verschiedene Vorgänge die Geschwindigkeit der Assimilation. Wir unterscheiden beide Vorgänge als die „photochemische Reaktion“ und die „BLACKMANsche Reaktion“ und definieren sie, indem wir die Versuchstemperatur mit ϑ bezeichnen, durch die Bedingungen:

Photochemische Reaktion: $\frac{dv}{di}$ konstant, $\frac{dv}{d\vartheta} = 0$

BLACKMANsche Reaktion: $\frac{dv}{di} = 0$, $\frac{dv}{d\vartheta} > 0$

Die BLACKMANsche Reaktion, die durch Bestrahlung nicht beeinflusst wird, ist eine gewöhnliche chemische Reaktion. Sie geht der photochemischen Reaktion voran oder folgt auf sie. Die photochemische Reaktion ist der Vorgang, in dem

absorbierte Strahlungsenergie in chemische Energie verwandelt wird. Sie ist, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der allgemeinen Photochemie, von der Temperatur unabhängig und proportional der absorbierten Strahlung.

Wir untersuchen die Assimilation entweder bei sehr schwacher oder bei sehr starker Bestrahlung und vernachlässigen das Zwischengebiet der Intensität, das allerdings das praktisch wichtige ist. Wir trennen so die Einflüsse, die die photochemische Reaktion und die BLACKMANsche Reaktion ausüben. Auch in dieser Darstellung werden wir die Trennung in photochemische Reaktion und BLACKMANsche Reaktion, soweit dies möglich ist, durchführen.

Die photochemische Reaktion.

Charakteristisch für eine photochemische Reaktion ist „die chemische Wirkung, die von der Einheit der absorbierten Strahlungsenergie hervorgerufen wird“ (E. WARBURG). In seinen grundlegenden photochemischen Arbeiten nennt E. WARBURG dieses Verhältnis die spezifische photochemische Wirkung und bezeichnet es mit φ .

Bei der Kohlensäureassimilation wird die photochemisch wirksame Strahlung nicht von derjenigen Substanz absorbiert, die gespalten wird. Die Substanz, die gespalten wird, ist die Kohlensäure, die Substanzen, die die wirksame Strahlung absorbieren, sind — in grünen Zellen — Chlorophyll, Xanthophyll und Caroten (R. WILLSTAETTER). φ bei der Kohlensäureassimilation ist also die zersetzte Kohlensäure, dividiert durch die von Pigmenten des Chlorophyllkorns absorbierte Strahlungsenergie.

Bei der Kohlensäureassimilation ist die spezifische photochemische Wirkung — für eine bestimmte Wellenlänge — nicht konstant, sondern ändert sich mit der Intensität der Bestrahlung. Wie aus der Form der Assimilationskurve hervorgeht, nimmt φ mit der Intensität der Bestrahlung ab und ist am größten bei kleinen Intensitäten, bei denen die photochemische Wirkung proportional der Intensität ist. Nur dieser besondere Wert von φ , den wir φ_0 nennen, ist für die photochemische Reaktion bei der Kohlensäureassimilation charakteristisch.

Die Versuche von Brown und Escombe.

Wenn auch in der Literatur keine Versuche vorliegen, aus denen die spezifische photochemische Wirkung bei der Kohlensäureassimilation berechnet werden kann, so gibt es doch Arbeiten, die zu unserer Fragestellung in Beziehung stehen.

BROWN und ESCOMBE bestrahlten grüne Blätter mit unzerlegtem Sonnenlicht und bestimmten die Kohlensäurezersetzung pro Calorie auffallender Strahlung. Indem sie die Verbrennungswärme der entstandenen Kohlenhydrate mit der Energie der

auffallenden Sonnenstrahlung verglichen, konnten sie das Verhältnis

$$\frac{\text{gewonnene chemische Energie}}{\text{Energie der auffallenden Sonnenstrahlung}}$$

berechnen.

BROWN und ESCOMBE arbeiteten zum Teil mit ungeschwächtem Sonnenlicht, zum Teil mit geschwächtem Sonnenlicht und gingen bei ihren Versuchen bis auf Intensitäten von $\frac{1}{12}$ Sonnenlichtintensität herunter. Hierbei stieg, wie es nach der Assimilationskurve sein muß, die Ausnutzung des Sonnenlichts. Bei $\frac{1}{12}$ Sonnenlichtintensität fanden sie, daß 4,1% der auffallenden Sonnenenergie in chemische Energie verwandelt wurde.

Bei den Versuchen von BROWN und ESCOMBE wurde ein Teil der auf das Blatt fallenden Sonnenstrahlung reflektiert und zerstreut, ein Teil von der farblosen Blattsubstanz (Wärmestrahlen) und von den Pigmenten des Chlorophyllkorns absorbiert. Der Rest ging durch das Blatt durch und konnte von einem auf der Rückseite des Blattes aufgestellten Meßinstrument aufgefangen werden. Dieser Rest betrug im Durchschnitt 25% der auffallenden Energie. Da dieser Rest sicher photochemisch unwirksam war, so schlossen BROWN und ESCOMBE, daß mindestens 6% der auffallenden Sonnenenergie in chemische Energie verwandelt werden können.

Die Rechnung von F. Weigert.

Aus den Versuchen von BROWN und ESCOMBE kann die spezifische photochemische Wirkung nicht berechnet werden, weil die von den Pigmenten des Chlorophyllkorns absorbierte Strahlungsenergie nicht gemessen worden ist. Wir erfahren zwar, daß die Strahlungsintensität auf der Hinterseite des Blattes um 75% kleiner ist als auf der Vorderseite des Blattes, aber wir erfahren nicht, wieviel von diesem Verlust auf Rechnung der Absorption durch die Blattpigmente zu setzen ist.

In Zusammenhang mit der Frage der Absorption steht folgender Versuch, den BROWN und ESCOMBE — ohne weitere Schlüsse aus ihm zu ziehen — mitteilten: Grüne und weiße (sog. Albino-)Blätter derselben Pflanze, des *Acer negundo*, wurden mit unzerlegtem Sonnenlicht bestrahlt und die Intensität des Sonnenlichts auf der Vorder- und Rückseite der Blätter gemessen. War die Intensität auf der Vorderseite der Blätter 100, so waren die Intensitäten

auf der Hinterseite des weißen Blattes 25,5
auf der Hinterseite des grünen Blattes 21,3

Aus diesem Versuch berechnete WEIGERT die von den Pigmenten des grünen Blattes absorbierte Energie zu $25,5 - 21,3 = 4,2\%$. Da nun nach BROWN und ESCOMBE bei Bestrahlung mit $\frac{1}{12}$ Sonnenlichtintensität 4,1% der auffallenden Energie als chemische Energie gewonnen wird, so berechnete WEIGERT die Ausbeute an chemischer Energie bei $\frac{1}{12}$ Sonnenlichtintensität zu

$$\frac{4,1}{4,2} \times 100 = 98\%.$$

Bei $\frac{1}{12}$ Sonnenlichtintensität macht sich, worauf BROWN und ESCOMBE ausdrücklich hinweisen, eben ein Einfluß der Intensität auf die photochemische Wirkung bemerkbar. Bei $\frac{1}{12}$ Sonnenlichtintensität befinden wir uns also an einer Stelle der Assimilationskurve, an der sie beginnt, sich gegen die x -Achse zu neigen (etwa Punkt $i = 16$ der Fig. 1). Geht man auf niedrigere Intensitäten herunter, so steigt die Ausnutzung der Energie — die immer proportional dem Verhältnis $\frac{\text{Ordinate}}{\text{Abszisse}}$

der Assimilationskurve ist —, und zwar, wenn man in Fig. 1 von $i = 16$ auf $i = 1$ heruntergeht, auf das Dreifache. Wäre also der Gewinn an chemischer Energie bei $\frac{1}{12}$ Sonnenlichtintensität wirklich 98%, so wäre er bei niedriger Intensität rund 300%.

Es folgt daraus, daß die Rechnung von WEIGERT auch nicht der Größenordnung nach richtig sein kann. WEIGERT übersah, worauf WILLSTAETTER aufmerksam machte, daß die Lichtschwächungen durch die weiße Blattsubstanz in dem grünen und dem weißen Blatt nicht gleich sind. Die lichtschwächende Wirkung der weißen Substanz ist in dem grünen Blatt kleiner als in dem weißen Blatt, weil in jedes innerhalb des grünen Blattes liegende Volumelement weniger Lichtenergie einströmt als in ein entsprechendes Volumelement des weißen Blattes.

Man kann heute, wo der Energieumsatz bei niedrigen Intensitäten bekannt ist, den Energieumsatz bei den von BROWN und ESCOMBE angewandten Intensitäten schätzen und als Höchstgrenze 20% angeben, das ist $\frac{1}{5}$ des von WEIGERT berechneten Wertes. Die von den Pigmenten des grünen Blattes absorbierte Energie war also mindestens 5mal so groß, als WEIGERT annahm.

Ältere Versuche über die Wirkung der Spektralbezirke.

Während BROWN und ESCOMBE mit unzerlegtem Sonnenlicht arbeiteten, haben andere Autoren die Wirkung der verschiedenen Spektralbezirke untersucht, so DRAPER, PFEFFER, ENGELMANN, TIMIRIAZEFF, KNIPE und MINDER und viele andere.

DRAPER zerlegte Sonnenlicht mittels eines Prismas, ließ die Spektralbezirke getrennt auf grüne, in kohlenstoffhaltigem Wasser befindliche Blätter einwirken und bestimmte den bei der Kohlenstoffzersetzung entwickelten Sauerstoff. DRAPER fand die folgenden relativen Sauerstoffmengen, bezogen auf gleiche Blattmengen und Versuchszeiten:

	Sauerstoffentwicklung
Im intensiven Rot und Rot	—
im Rot und Orange	25
im Gelb und Grün	44
im Grün und Blau	4
im Blau	1
im Indigo	0
im Violett	0

PFEFFER wiederholte die Versuche von DRAPER mit dem Unterschied, daß er an Stelle des Prismas

Farbfilter verwandte und an Stelle des entwickelten Sauerstoffes die zersetzte Kohlensäure bestimmte. Er fand die folgenden relativen Kohlensäurezersetzungen, bezogen auf gleiche Blattmengen und Versuchszeiten:

	Kohlensäurezersetzung
Im Rot und Orange	32
im Gelb	46
im Grün	15
im Blau, Indigo und Violett	7,6

Mit einer anderen Methode arbeitete ENGELMANN. ENGELMANN beobachtete, daß sich gewisse Fäulnisbakterien an Stellen höherer Sauerstoffkonzentration ansammeln. Brachte er solche Bakterien mit einem Algenfaden in einen hängenden Tropfen und projizierte auf den Algenfaden ein Spektrum, so häuften sich die Bakterien in den verschiedenen Farben nach Maßgabe der Sauerstoffausscheidung an. Die Höhen der Bakterienhaufen betrachtete ENGELMANN als Maß der photochemischen Wirkungen und fand so im Normalspektrum der Sonne die folgenden relativen Wirkungen:

FRAUNHOFER-
sche Linien: $a B \frac{1}{2} C C \frac{1}{2} D D D \frac{1}{2} E E \frac{1}{2} b E \frac{1}{2} F F G$
Relative
Wirkungen: 6 100 81 55 44 36 70 86 47

Neben den relativen photochemischen Wirkungen bestimmte ENGELMANN die Bruchteile γ der auffallenden Strahlung, die von seinem Versuchsobjekt in den verschiedenen Farben absorbiert wurden. Trug er diese Bruchteile neben den photochemischen Wirkungen als Funktion der Wellenlänge auf, so erhielt er 2 Kurven von ähnlichem Verlauf, woraus er schloß, daß „Assimilation und Absorption zusammengehen“.

Wenn dieser Schluß mehr besagen soll, als daß nur absorbierte Strahlung wirkt, so ist er unrichtig. Die von ENGELMANN gemessenen γ -Werte standen nicht im Verhältnis der absorbierten Energiemengen, weil die auffallenden Intensitäten in den verschiedenen Spektralbezirken ungleich waren.

Im ganzen folgte aus den früheren Arbeiten über Assimilation in verschiedenfarbigem Licht — von denen hier nur die wichtigsten erwähnt sind —, daß in jedem Bezirk des sichtbaren Spektrums Kohlensäure assimiliert wird, aber nicht *mehr*. Insbesondere blieb die spezifische photochemische Wirkung, sowohl absolut als auch relativ, unbestimmt, weil die absorbierte Energie weder absolut noch relativ gemessen worden war.

Messung der spezifischen photochemischen Wirkung.

Wir umgehen die Schwierigkeiten der Absorptionsmessung, indem wir mit vollständiger Absorption arbeiten, d. h. wir füllen in unsere Versuchströge so dichte Suspensionen von Chlorella ein, daß die gesamte in die Tröge eingestrahlte Energie absorbiert wird. Dann ist die absorbierte Energie gleich der eingestrahlten Energie.

Wir messen die eingestrahlte Energie bolometrisch nach einer von E. WARBURG und seinen

Mitarbeitern angegebenen Methode, die wir in dem Laboratorium der Herren E. WARBURG und C. MÜLLER gelernt haben. Die Intensität der eingestrahlten Energie ist im Mittel $3 \times 10^{-5} \frac{\text{cal}}{\text{qcm} \times \text{Sek.}}$, die bestrahlte Fläche mißt 17 qcm, die Versuchszeit beträgt 10 Minuten. Es werden also im Mittel $600 \times 17 \times 3 \times 10^{-5} = 0,3$ cal während eines Versuches in den Assimilationstrog eingestrahlt.

Wir messen die photochemische Wirkung manometrisch. Die Manometerausschläge betragen, wenn 0,3 cal eingestrahlt sind, 10–20 mm und werden mit einem Kathetometer-Mikroskop auf 5% genau abgelesen. Erheblich genauer ist die bolometrische Strahlungsmessung, so daß die spezifische photochemische Wirkung im allgemeinen auf 5% genau erhalten wird.

Bei jeder Messung prüfen wir, ob die Intensität hinreichend klein ist, indem wir die Intensität der eingestrahlten Energie variieren. Die in gleichen Zeiten beobachteten Manometerausschläge, dividiert durch die Intensitäten, müssen dann gleich sein.

Als Strahlungsquelle benutzen wir für die Rotversuche eine Metallfadenlampe, aus deren Strahlung wir durch prismatische Zerlegung einen von 610–690 $\mu\mu$ reichenden Spektralbezirk gewinnen. Für die Versuche im Gelb, Grün und Blau isolieren wir aus der Strahlung der Quecksilberdampf Lampe die Linien 578, 546 und 436 $\mu\mu$ mit Hilfe von Strahlenfiltern.

Ergebnis der Messungen.

In Tab. I ist das Ergebnis der Messungen zusammengestellt. Spalte 1 enthält die φ_0 -Werte in $\frac{\text{cmm CO}_2}{\text{cal}}$, Spalte 2 in $\frac{\text{Molen CO}_2}{\text{cal}}$, Spalte 3 in $\frac{\text{cal}}{\text{cal}} \times 100$. Bei der Umrechnung von Molen in Calorien ist angenommen, daß die Energiegleichung der Kohlensäureassimilation ist:

$6\{\text{CO}_2\} + 6(\text{H}_2\text{O}) = [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] + 6\{\text{O}_2\} - 674000\text{cal}$. Die φ_0 -Werte der Tabelle sind Mittelwerte, und zwar im Rot aus 18, im Gelb aus 36 und im Blau aus 20 φ_0 -Messungen. Im Grün haben wir nur zwei mehr orientierende Messungen ausgeführt, weil die Versuche im Grün weniger genau sind (Fehlergrenze etwa 10%). Aus demselben Grund sind die Grünwerte in der Tabelle eingeklammert.

Aus der Tabelle erkennt man:

1. daß die spezifische photochemische Wirkung in den 4 untersuchten Spektralgebieten bemerkenswert groß ist. Drückt man die Wirkung in Calorien aus, so werden im Rot fast 60% der absorbierten Strahlungsenergie als chemische Energie gewonnen;

2. daß die spezifische photochemische Wirkung im Spektrum von Rot nach Blau hin abnimmt. Die Wirkung im Blau ist etwas mehr als halb so groß wie die Wirkung im Rot, dazwischen liegen die Werte für Gelb und Grün. Eine Beziehung der spezifischen photochemischen Wirkung zu der Stärke der Absorption besteht nicht. Der Ab-

Tabelle 1.

	1	2	3	4
	$\frac{\varphi_0}{\text{cm CO}_2}$ cal	$\frac{\varphi_0}{\text{Mole CO}_2}$ cal	$\frac{\varphi_0}{\text{cal}} \times 100$	Absorptionskoeffizient α einer methyl-alkoholischen Lösung der Chlorella-Pigmente
Rot λ 610–690 $\mu\mu$ Schwerpunkt etwa 660 $\mu\mu$.	117	$5,3 \times 10^{-6}$	59	1,04
Gelb λ 578 $\mu\mu$	106	$4,8 \times 10^{-6}$	54	0,207
Grün λ 546 $\mu\mu$	(88)	$(4,0 \times 10^{-6})$	(44)	0,115
Blau λ 436	67	$3,0 \times 10^{-6}$	34	2,67

sorptionskoeffizient einer Lösung der Chlorellapigmente ist im Blau am größten, wo die Wirkung am kleinsten ist (vgl. Spalte 4 der Tabelle und Fig. 2, in der die Absorptionskoeffizienten α einer methyl-alkoholischen Pigmentlösung als Funktion der

Wellenlänge dargestellt sind. α ist $\frac{-di}{i dx}$, — di die Abnahme der Lichtintensität i auf dem Weg dx).

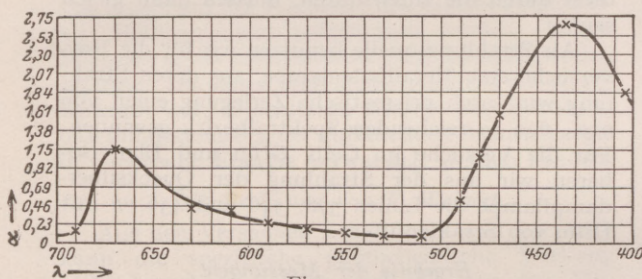


Fig. 2.

Die spezifische photochemische Wirkung nach R. Wurmser.

Kürzlich (1925), hat R. WURMSER versucht, die spezifische photochemische Wirkung bei der Kohlensäureassimilation zu messen und als Versuchsobjekt *Ulva lactuca* benutzt. Die Spektralbezirke waren Rot und Grün. Für φ_0 im Rot gibt WURMSER 60%, für φ_0 im Grün 80% an.

Ähnlich wie WEIGERT berechnete WURMSER die Lichtabsorption aus den Lichtschwächungen, die grüne und weiße (entfärbte) Ulvastücke hervorbrachten. Da dieses Verfahren, wie oben erörtert, nicht einmal der Größenordnung nach richtige Werte liefert, so können wir die WURMSERSCHEN Zahlen nicht gelten lassen und halten auch seine Bestätigung unserer Rotversuche für ein zufälliges Rechenergebnis.

WURMSER selbst betrachtet seine Messungen nicht als endgültige. Im besonderen legt er auf den von ihm gefundenen Unterschied zwischen der Ausbeute im Rot und im Grün keinen Wert, spricht vielmehr die Vermutung aus, daß der Energieumsatz im ganzen Bereich des Spektrums gleich sei. Diese Ansicht wird weder durch unsere Messungen, noch durch seine eigenen Messungen gestützt und ist auch nach den Erfahrungen der allgemeinen Photochemie wenig wahrscheinlich.

Zahl der bei der Assimilation verbrauchten Quanten.

Wenn der chemische Mechanismus der Kohlensäureassimilation in den verschiedenen Spektralbezirken gleich ist — wofür vieles spricht —, so kann der Energieumsatz in den verschiedenen Spektralbezirken nicht gleich sein. Gleich wäre dann vielmehr die Zahl der an dem Vorgang beteiligten Elementarvorgänge oder, nach der Lichtquantentheorie von PLANK und EINSTEIN, die Zahl der bei der Spaltung eines Kohlensäuremoleküls verbrauchten Quanten. Diese Betrachtungsweise hat den Vorzug, daß sie die Abnahme der spezifischen photochemischen Wirkung von Rot nach Blau hin erklärt. Denn die Energie eines Quantums ist im Rot kleiner als im Blau. Die Betrachtungsweise hat den weiteren Vorzug, daß sie an Erfahrungen der allgemeinen Photochemie anknüpft. Denn E. WARBURG hat gefunden, daß bei der Photolyse der Halogenwasserstoffsäuren durch Licht verschiedener Wellenlängen die Zahl der pro Molekül verbrauchten Quanten gleich ist, also unabhängig von der Energie der Quanten.

Zur Prüfung unserer Annahme berechnen wir die Zahl der pro Molekül Kohlensäure verbrauchten Quanten aus den φ_0 -Werten der Tabelle 1 (Spalte 2) und der Energie von einem Mol Quanten ($N_0 h\nu$), der in den 3 Versuchs-Spektralbezirken ist

im Rot (660 $\mu\mu$) : 43 000 cal
im Gelb (578 $\mu\mu$) : 49 200 cal
im Blau (436 $\mu\mu$) : 65 100 cal

und finden, daß

im Rot 4,4
im Gelb 4,3
im Blau 5,1

Quanten pro Molekül Kohlensäure verbraucht werden.

Berechnet man die Quantenzahlen nicht aus den Mittelwerten von φ_0 , die in der Tabelle angegeben sind, sondern aus den gefundenen Höchstwerten, so ist die Zahl der pro Molekül Kohlensäure verbrauchten Quanten

im Rot 4,1
im Gelb 3,8
im Blau 4,7.

Berücksichtigen wir die Fehlerquellen der Messungen, so ist die Zahl der pro Molekül Kohlensäure verbrauchten Quanten im Rot und Gelb gleich, nämlich 4, im Blau größer, nämlich 5.

Die Quantentheorie erklärt also die Abnahme der spezifischen photochemischen Wirkung von Rot nach Gelb, während die Abnahme von Gelb nach Blau größer ist, als nach der Quantentheorie zu erwarten wäre. Wahrscheinlich spielt hierbei der Umstand eine Rolle, daß im Blau neben dem Chlorophyll die Begleitpigmente Xanthophyll und Caroten absorbieren.

Photochemische Sauerstoffübertragung durch Chlorophyll.

Bestrahlt man eine eosinhaltige Jodkaliumlösung unter Zutritt von Luft, so wird, wie W. STRAUB im Jahre 1904 fand, Jodkalium unter Abscheidung von Jod oxydiert. Eosin überträgt, wenn es belichtet wird, molekularen Sauerstoff. Andere Beispiele photochemischer Sauerstoffübertragung wurden von TAPPEINER, JODLBAUER, NEUBERG, WILLSTAETTER und von NOACK beschrieben.

Wir untersuchten, mit H. GAFFRON, die photochemische Sauerstoffübertragung durch organische Farbstoffe quantitativ, indem wir die übertragenen Sauerstoffmengen mit den absorbierten Strahlungsenergien verglichen. Dabei zeigte sich, daß das Verhältnis

$$\frac{\text{übertragener Sauerstoff}}{\text{absorbierte Strahlungsenergie}}$$

von Rot nach Blau hin abnimmt, ähnlich wie φ bei der Kohlensäureassimilation.

Weiterhin zeigte sich, daß es Fälle gibt, in denen das EINSTEINSche photochemische Äquivalentgesetz nahezu erfüllt ist, so bei gewissen von GAFFRON gefundenen Sauerstoffübertragungen durch Chlorophyll oder durch Hämatoporphyrin. In diesen Fällen wird für jedes absorbierte Lichtquantum nahezu ein Molekül Sauerstoff übertragen, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 2. *Sauerstoffübertragung im Licht der gelben, grünen und blauen Quecksilberlinie.*

	Farbe	Wellenlänge	Übertragener Sauerstoff (cmm) absorbierte Strahlungsenergie (cal.)	Zahl der übertragenen O ₂ -Moleküle Zahl der absorbierten Quanten
Sauerstoffübertragung durch Chlorophyll	gelb	578 $\mu\mu$	332	0,74
	blau	436 $\mu\mu$	256	0,75
Sauerstoffübertragung durch Hämatoporphyrin	grün	546 $\mu\mu$	338	0,79
	blau	436 $\mu\mu$	276	0,81

Die Tatsache, daß außerhalb der Zelle, unter einfachen experimentellen Bedingungen, die photochemische Wirkung des Chlorophylls proportional der Zahl der absorbierten Quanten ist, beweist, daß die quantentheoretische Behandlung des Assimilationsvorgangs berechtigt ist. Denn so verschiedene Vorgänge die photochemische Sauerstoffübertragung durch Chlorophyll und die photochemische Kohlensäurereduktion durch Chlorophyll auch sind, so unzweifelhaft ist es, daß die photochemischen Primärreaktionen in beiden Fällen identisch sind.

Energieübertragung an Oberflächen.

Obwohl in der assimilierenden Zelle bis 60% der absorbierten Strahlungsenergie von den Pigmenten des Chlorophyllkorns auf die Kohlensäure übertragen werden, ist eine solche Energieübertragung außerhalb der Zelle bisher nie nachgewiesen worden¹⁾. Bestrahlt man kohlenstoffhaltige Lösungen von Chlorophyll oder anderen Farbstoffen mit Wellenlängen des sichtbaren Spektrums, so bleibt die Kohlensäure unverändert. Dies beweist, daß die Bedingungen, unter denen die Energieübertragung in der assimilierenden Zelle erfolgt, verschieden sind von den Bedingungen, die in kohlenstoffhaltigen Farbstofflösungen herrschen.

In der Tat läßt sich zeigen, daß die Energieübertragung in assimilierenden Zellen kein Vorgang ist, der sich in Lösung abspielt. Bringt man in assimilierende Zellen chemisch indifferente Stoffe, die von festen Grenzflächen adsorbiert werden, so sinkt die spezifische photochemische Wirkung und kann, bei geeigneter Konzentration des zugefügten Stoffes, fast Null werden. Hierbei bleibt die Zelle am Leben, ihre Farbe unverändert. Die Lichtenergie wird also von der „narkotisierten“ Zelle in normaler Weise absorbiert, aber nicht auf die Kohlensäure übertragen, sondern als Wärme von der Zelle wieder abgegeben.

Läßt man verschiedene chemisch indifferente Stoffe auf assimilierende Zellen einwirken und vergleicht ihre Wirkungsstärken, so findet man, daß sie mit den Adsorptionskonstanten wachsen. Je stärker ein Stoff adsorbiert wird, um so stärker hemmt er die Energieübertragung. Dieselben Stoffe hemmen, nach ihren Wirkungsstärken geordnet, in derselben Reihenfolge Reaktionen, die sich an der Oberfläche von Kohle abspielen. Es ist daraus zu schließen, daß die Energieübertragung

¹⁾ Entgegengesetzte Angaben der Literatur haben sich als unrichtig erwiesen. Eine Kritik der älteren Angaben findet man bei WILLSTAETTER und STOLL (Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918). Neuerdings gibt BALY an, daß bei Belichtung kohlenstoffhaltiger Malachitgrünlösungen Spuren von Formaldehyd erhalten werden. In der Arbeit von BALY wie in ähnlichen früheren Arbeiten fehlt der Nachweis, daß die organische Substanz aus der Kohlensäure stammt, d. h. der durch keinen anderen Versuch ersetzbarer Versuch, daß der Kohlenstoffgehalt der Versuchsflüssigkeiten bei der Bestrahlung abnimmt. Daß Kohlensäure durch Ultraviolett der

bei der Kohlensäureassimilation ein Vorgang ist, der sich an festen Oberflächen abspielt. —

Daß die Energie auf diese Weise auf die Kohlensäure übertragen wird und wieviel Energie dabei auf die Kohlensäure übertragen wird, ist kurz zusammengefaßt das Ergebnis unserer Arbeiten über die photochemische Reaktion bei der Kohlensäureassimilation.

Die Blackmansche Reaktion.

Von den Versuchen mit niedriger Strahlungsintensität gehen wir, indem wir das Zwischengebiet der Intensität überspringen, zu Versuchen mit hoher Strahlungsintensität über, bei denen die Bedingung $\frac{dv}{di} = 0$ erfüllt ist. Dann verschwindet der Einfluß der photochemischen Reaktion, und wir haben es ausschließlich mit der BLACKMANSCHEN Reaktion zu tun.

Dabei ist zu beachten, daß die Bedingung $\frac{dv}{di} = 0$ bei jeder Variation der Versuchsbedingungen bestehen bleiben muß. Finden wir, daß bei Zusatz irgendeiner Substanz die Assimilationsgeschwindigkeit von v auf v' sinkt, so dürfen wir die Wirkung der Substanz nur dann auf die BLACKMANSCHEN Reaktion beziehen, wenn nicht nur $\frac{dv}{di} = 0$, sondern auch $\frac{dv'}{di} = 0$ ist.

Hemmung der Blackmanschen Reaktion durch Narkotica.

Die BLACKMANSCHEN Reaktion verhält sich in einer Beziehung ähnlich wie die photochemische Reaktion. Auch die BLACKMANSCHEN Reaktion wird nach Versuchen von A. v. RANKE durch chemisch indifferente Stoffe nach Maßgabe ihrer Adsorptionskonstanten gehemmt, auch die BLACKMANSCHEN Reaktion ist ein Vorgang, der sich an festen Oberflächen abspielt.

Die Empfindlichkeit beider Vorgänge gegen Narkotica ist ungefähr die gleiche und beträchtlich größer als die Empfindlichkeit der Atmung. So finden wir bei einer Phenylurethankonzentration von $0,5 \cdot 10^{-4}$ Molen/Liter eine starke Hemmung sowohl der photochemischen Reaktion als auch der BLACKMANSCHEN Reaktion, während die Atmung erst durch die zehnfache Phenylurethankonzentration gehemmt wird.

Hemmung der Blackmanschen Reaktion durch Blausäure und Schwefelwasserstoff.

Abweichend von der photochemischen Reaktion wird die BLACKMANSCHEN Reaktion durch Blausäure spezifisch gehemmt. Um dies zu zeigen, teilen wir eine Chlorellaspension in 2 Teile und

Wellenlänge 200 $\mu\mu$ gespalten wird (BALY), ist zwar eine an sich interessante Tatsache, hat aber mit der Wirkung der langen Wellen des sichtbaren Lichtes, die in assimilierenden Zellen die Kohlensäure spalten, nichts zu tun.

fügen zu dem einen Teil Blausäure. Bestrahlen wir stark, so finden wir in Blausäure die Kohlensäurezerersetzung gehemmt, bestrahlen wir schwach, so finden wir in Blausäure die Kohlensäurezerersetzung normal und ungehemmt.

Variieren wir die Blausäurekonzentrationen, so sind die Hemmungen der BLACKMANSCHEN Reaktion:

bei einer Blausäurekonzentration von $0,5 \cdot 10^{-5}$ Molen/Liter : 20%,
 bei einer Blausäurekonzentration von $1,0 \cdot 10^{-4}$ Molen/Liter : 55%,
 bei einer Blausäurekonzentration von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Molen/Liter : 95%.

Da Blausäure eine besondere Affinität zu Schwermetall besitzt und Vorgänge antikatalytisch hemmt, die Schwermetallkatalysen sind, so schließen wir aus dem Verhalten der BLACKMANSCHEN Reaktion gegen Blausäure, daß eine Schwermetallkatalyse vorliegt. Ist dies wahr, so müssen auch andere Stoffe, die mit Schwermetall reagieren, die BLACKMANSCHEN Reaktion hemmen.

In der Tat hemmt Schwefelwasserstoff die BLACKMANSCHEN Reaktion in sehr kleinen Konzentrationen. Die Hemmungen der BLACKMANSCHEN Reaktion sind nach E. NEGELEIN:

bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 10^{-6} Molen/Liter : 12%,
 bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 10^{-5} Molen/Liter : 72%,
 bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 10^{-4} Molen/Liter : 100%,

ein Ergebnis, das, wie man fast sagen kann, den Schluß, den wir gezogen haben, beweist und jedenfalls durch keine andere Theorie erklärt werden kann.

Schon vor Jahren hat B. MOORE die Vermutung geäußert, ein Schwermetall, nämlich Eisen, spiele bei der Kohlensäureassimilation eine Rolle. Diese Vermutung, obwohl experimentell kaum begründet, war im ganzen richtig. Unrichtig an ihr war die Idee, daß das Schwermetall an der Absorption und Übertragung der Strahlungsenergie beteiligt sei. Denn die photochemische Reaktion wird durch Blausäure nicht spezifisch gehemmt.

Der Einfluß der Temperatur.

Trägt man die Geschwindigkeit der BLACKMANSCHEN Reaktion (v) als Funktion der Temperatur (ϑ) in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die Kurve der Fig. 3. Zwischen 10° und 30° ist v nahezu eine lineare Funktion von ϑ , $\frac{dv}{d\vartheta}$ also konstant.

Im allgemeinen ist $\frac{dv}{d\vartheta}$ bei chemischen Reaktionen in Zellen nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Statt $\frac{dv}{d\vartheta}$ ist vielfach $\frac{dv}{v}$ konstant, also $\log v$ eine lineare Funk-

tion der Temperatur. Diesen „normalen“ Einfluß der Temperatur finden wir beispielsweise für die Atmung der Chlorella (Fig. 4).

Vorbereitende oder fortführende Reaktion.

Fragen wir nach der Bedeutung der BLACKMANSchen Reaktion, so liegen von vornherein

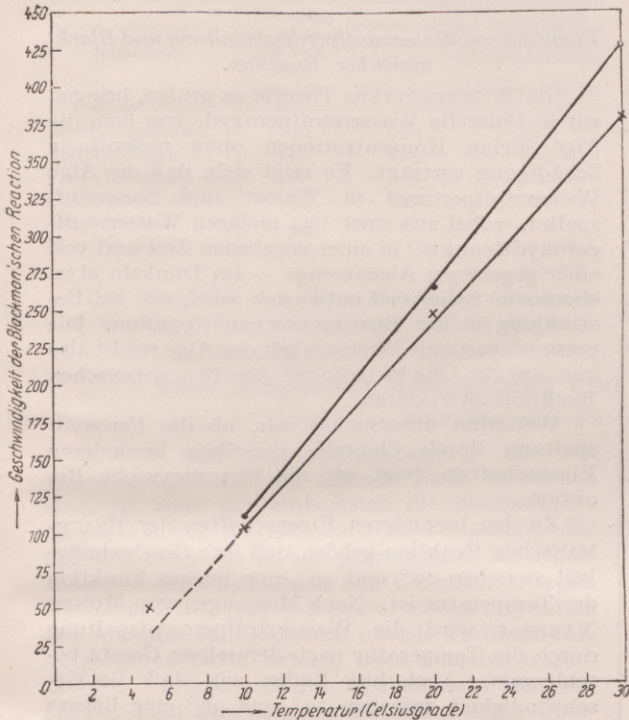


Fig. 3.

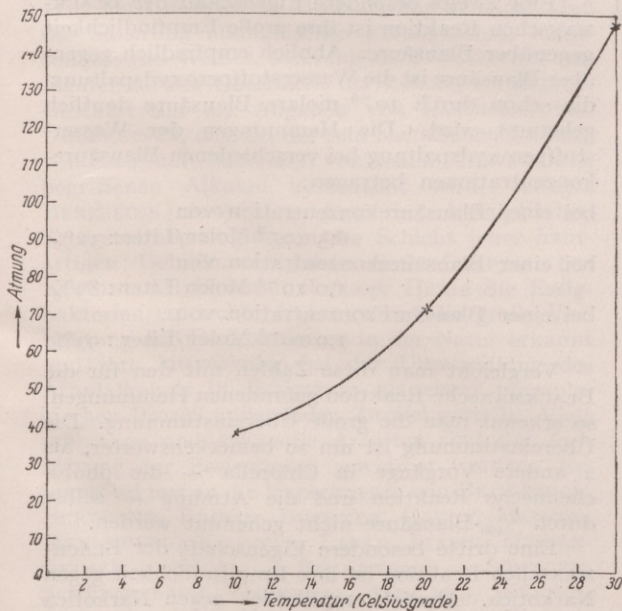


Fig. 4.

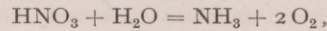
2 Möglichkeiten vor: die BLACKMANSche Reaktion kann der photochemischen Reaktion vorangehen oder auf sie folgen, sie kann eine vorbereitende oder eine fortführende Reaktion sein.

Wir nehmen zunächst an, daß sie eine vorbereitende Reaktion ist, in der die Kohlensäure chemisch verändert, etwa verestert oder amidiert wird („Acceptortheorie“). Dann sollte es möglich sein, der Kohlensäure nahestehende Substanzen zu finden, die in der bestrahlten Zelle unter Entwicklung von Sauerstoff gespalten werden.

Zur Prüfung der Theorie bestrahlen wir Chlorella in kohlensäurefreier Salzlösung unter Zusatz von Kohlensäurederivaten, wie Kohlensäure-Estern, carbaminsauren Salzen, hochoxydierten Carbon-säuren usw., und finden, daß immer Sauerstoff entwickelt wird. Dieser Sauerstoff jedoch stammt, wie die nähere Untersuchung lehrt, nicht aus den zugesetzten Kohlensäurederivaten, sondern aus dem Nitrat und dem Wasser der Salzlösung.

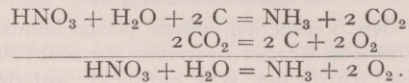
Die Nitratassimilation.

Bestrahlt man Chlorella in nitrathaltigen Salzlösungen, so wird der Stickstoff des Nitrats unter Entwicklung von molekularem Sauerstoff zu Ammoniak reduziert, nach der Bilanzgleichung:



ein Vorgang, der durch geeignete Maßnahmen so beschleunigt werden kann, daß seine Geschwindigkeit ein Mehrfaches von der Geschwindigkeit der Atmung beträgt.

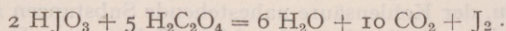
Der Mechanismus dieses Vorganges ist ein anderer, als es nach der Bilanzgleichung scheint. Zunächst haben wir eine Dunkelreaktion, in der die Salpetersäure mit Kohlenstoff der Zellsubstanz unter Bildung von Kohlensäure reagiert, wobei sie selbst bis zur Stufe des Ammoniaks reduziert wird. Es folgt bei Bestrahlung eine zweite Reaktion, in der der Kohlenstoff der Zellsubstanz unter Entwicklung von Sauerstoff regeneriert wird:



So ist die Nitratassimilation mit einem Kreislauf des Kohlenstoffes verbunden, der über die Oxydationsstufe der Kohlensäure immer zum Kohlenstoff zurückführt, und kleine Mengen Kohlenstoff können beliebig große Mengen Nitrat zu Ammoniak reduzieren.

Die Reaktion zwischen Nitrat und dem Kohlenstoff der Zellsubstanz — die wir durch Verdunkelung von der zweiten Reaktion trennen — wird durch Schwermetallreagenzien spezifisch gehemmt. In $\frac{n}{10\,000}$ -Blausäure oder $\frac{n}{10\,000}$ -Schwefelwasserstoff ist eine Wirkung des Nitrates auf den Kohlenstoff der Zellsubstanz nicht mehr nachweisbar. Auch hier also liegt eine Schwermetallkatalyse vor. Das Metall — wahrscheinlich Eisen — überträgt den Sauerstoff des Nitrates auf den Kohlenstoff der Zellsubstanz.

Ein einfaches Modell einer derartigen Übertragung von gebundenem Sauerstoff haben wir in der Oxydation der Oxalsäure durch Jodsäure gefunden. Oxalsäure und Jodsäure reagieren in reinen wässrigen Lösungen nicht miteinander. Fügt man aber minimale Mengen Eisensalz hinzu, so wird, wie SHIGERU TODA fand, die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert, nach der Bilanzgleichung:



Diese Reaktion wird, wie die Reaktion zwischen Nitrat und dem Kohlenstoff der Zellsubstanz, durch minimale Mengen Blausäure gehemmt. Blausäure bindet das Eisen und stellt damit den Zustand der Reaktionslosigkeit her, wie er in reinen Jodsäure-Oxalsäurelösungen herrscht.

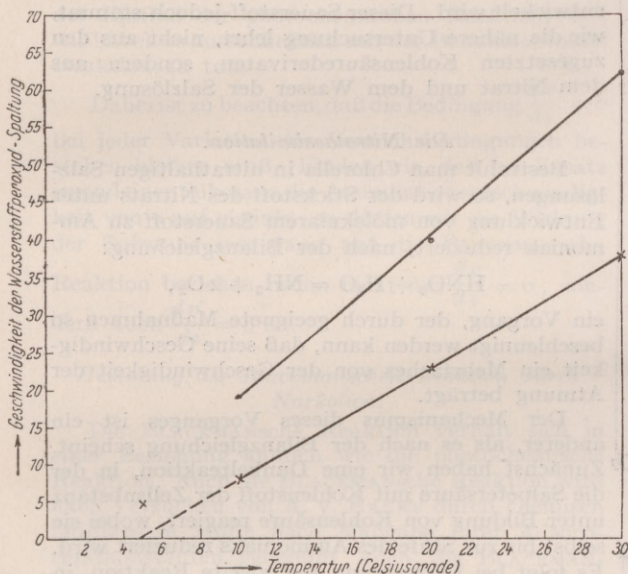
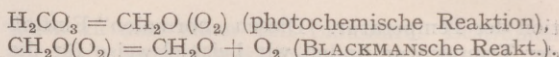


Fig. 5.

Willstaetters Theorie.

Bei den Versuchen, einen photochemisch reaktionsfähigen Körper zu finden, der nicht Kohlensäure ist, wurde der Weg entdeckt, auf dem die grüne Pflanzenzelle das zum Aufbau ihrer Substanz notwendige Ammoniak gewinnt. Aber auch dieser Weg führt, wie sich gezeigt hat, über die Kohlensäure. So bleibt kein Versuch übrig, der zugunsten der Acceptortheorie spricht. Wir wollen sie deshalb aufgeben und untersuchen, ob wir mit der Theorie, die BLACKMANSche Reaktion sei eine fortführende Reaktion, weiterkommen.

Die Auffassung, daß die BLACKMANSche Reaktion eine fortführende Reaktion ist, vertreten WILLSTAETTER und STOLL. Nach WILLSTAETTERS Theorie wird in der photochemischen Reaktion das Hydrat der Kohlensäure in das isomere Formaldehydperoxyd umgelagert, in der BLACKMANSchen Reaktion das Formaldehydperoxyd in Formaldehyd und molekularen Sauerstoff gespalten:



Die BLACKMANSche Reaktion ist hiernach vergleichbar mit der Spaltung von Wasserstoffperoxyd in Wasser und molekularen Sauerstoff, und der Katalysator der BLACKMANSchen Reaktion gehört zu den „Katalasen“.

Vergleich von Wasserstoffperoxydspaltung und Blackmanscher Reaktion.

Um WILLSTAETTERS Theorie zu prüfen, bringen wir in Chlorella Wasserstoffperoxyd, von dem die Alge kleine Konzentrationen ohne wesentliche Schädigung verträgt. Es zeigt sich, daß die Alge Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff spaltet, wobei aus einer $\frac{1}{300}$ molaren Wasserstoffperoxydlösung — in einer gegebenen Zeit und von einer gegebenen Algenmenge — im Dunkeln etwa ebensoviel Sauerstoff entwickelt wird, wie bei Bestrahlung in der BLACKMANSchen Reaktion. Die peroxydspaltende Wirksamkeit der Alge reicht also aus, um die Geschwindigkeit der BLACKMANSchen Reaktion zu erklären.

Weiterhin untersuchen wir, ob die Peroxydspaltung durch Chlorella dieselben besonderen Eigenschaften zeigt wie die BLACKMANSche Reaktion.

Zu den besonderen Eigenschaften der BLACKMANSchen Reaktion gehört, daß ihre Geschwindigkeit zwischen 10° und 30° eine lineare Funktion der Temperatur ist. Nach Messungen von MUNEO YABUSOE wird die Wasserstoffperoxydspaltung durch die Temperatur nach demselben Gesetz beschleunigt. Auch hier finden wir, daß die Geschwindigkeit zwischen 10° und 30° eine lineare Funktion der Temperatur ist (Fig. 5).

Eine zweite besondere Eigenschaft der BLACKMANSchen Reaktion ist ihre große Empfindlichkeit gegenüber Blausäure. Ähnlich empfindlich gegenüber Blausäure ist die Wasserstoffperoxydspaltung, die schon durch 10^{-5} molare Blausäure deutlich gehemmt wird. Die Hemmungen der Wasserstoffperoxydspaltung bei verschiedenen Blausäurekonzentrationen betragen:

- bei einer Blausäurekonzentration von $0,5 \cdot 10^{-5}$ Molen/Liter : 32%,
- bei einer Blausäurekonzentration von $1,0 \cdot 10^{-4}$ Molen/Liter : 83%,
- bei einer Blausäurekonzentration von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Molen/Liter : 93%.

Vergleicht man diese Zahlen mit den für die BLACKMANSche Reaktion gefundenen Hemmungen, so erkennt man die große Übereinstimmung. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als 2 andere Vorgänge in Chlorella — die photochemische Reaktion und die Atmung — selbst durch $\frac{1}{100}$ -Blausäure nicht gehemmt werden.

Eine dritte besondere Eigenschaft der BLACKMANSchen Reaktion ist ihre Empfindlichkeit gegen Narkotica. Ähnlich empfindlich gegen Narkotica ist die Wasserstoffperoxydspaltung. Dies zeigt

Tabelle 3, in der die wirksamen Konzentrationen der Urethanreihe verzeichnet sind. Die Wasserstoffperoxydspaltung in Chlorella ist gegen Narkotica erheblich empfindlicher als die Atmung und ungefähr ebenso empfindlich wie die BLACKMANSCHER Reaktion.

Tabelle 3.

Narkoticum	Hemmung der Atmung um 50% Milli- mole/Liter	Hemmung der Blackmanschen Reakt. um 50% Millimole/Liter	Hemmung der H ₂ O ₂ -Zersetzung um 50% Millimole/Liter
Methylurethan . .	1200	660	440
Äthylurethan . .	780	225	135
Propylurethan . .	100	73	80
Buthylurethan(iso)	43	26	27
Amylurethan (iso)	32	12	9
Phenylurethan . .	6	0,5	weniger als 1,5

Der Vergleich von BLACKMANSCHER Reaktion und Wasserstoffperoxydspaltung spricht durchaus

zugunsten von WILLSTAETTERS Theorie. Nehmen wir diese Theorie als die zur Zeit wahrscheinlichste an, so wird auch die Rolle, die das Schwermetall in dem Assimilationsprozeß spielt, verständlich und zurückführbar auf Vorgänge, die sich außerhalb der Zelle abspielen. Denn seit THÉNARD und BERZELIUS ist bekannt, daß Oxyde der schweren Metalle Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff katalytisch spalten.

Assimilationsproblem.

Trotz der in dieser Übersicht mitgeteilten Versuche ist und bleibt der Assimilationsvorgang problematisch, weil es nicht gelingt, Kohlensäure außerhalb der lebenden Zelle zu assimilieren, d. h. Kohlensäure mit den Wellenlängen des sichtbaren Spektrums außerhalb der Zelle zu spalten. Dies beweist, daß uns wesentliche Bedingungen, an die der Lebensvorgang gebunden ist, noch verborgen sind.

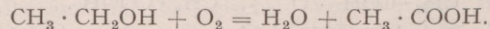
Vom Wesen der Essiggärung und von verwandten Erscheinungen.

VON CARL NEUBERG UND FRITZ WINDISCH, Berlin-Dahlem.

1. Von den Oxydationsprozessen, die mit Energiegewinn für die lebende Zelle verbunden sind, ist einer der einfachsten die biochemische Oxydation des Äthylalkohols zu Essigsäure. Sie hat seit mehr als einem Jahrhundert das regste Interesse der Physiologen und Chemiker erweckt. Nachdem DAVY (1821) die katalytische Oxydation des Alkohols zu Essigsäure mittels Platinschwarz aufgefunden hatte, schien, trotz mancher augenfälligen Unterschiede im Mechanismus der Reaktion, auch der Vorgang der biologischen Überführung von Weingeist in Essig geklärt. Im Jahre 1807 hat CHAPTAL die Beobachtung gemacht, daß die Säuerung alkoholischer Flüssigkeiten, insbesondere des Weines, stets mit dem Wachstum von Häuten an der Oberfläche der Lösung einhergeht. Gestützt auf die Angaben von LAVOISIER und DÖBEREINER, daß bei der rein chemischen Bildung von Essigsäure Sauerstoff von dem in Umwandlung begriffenen Alkohol verbraucht wird, verlegte BERZELIUS (1829) den Ort der katalytischen Sauerstoffübertragung in die Schicht jener hautartigen Gebilde. 30 Jahre nach CHAPTAL hat KÜTZING als Bestandteil dieser Häute die Essigbakterien entdeckt. PASTEUR hat die große Verbreitung der Essigbakterien in der Natur erkannt und ihre Mitwirkung bei der Umwandlung des Äthylalkohols in Essigsäure als einen physiologischen Prozeß außer jeden Zweifel gestellt. Viele mühselige und geistvolle Arbeiten sind der Aufklärung der Essiggärung gewidmet worden. Erinnerung sei nur an die Experimente von BEIJERINCK, BERTRAND, BROWN, BUCHNER, GAUNT, HANSEN, HENNEBERG, KLUYVER, LAFAR, LIEBIG, MEISENHEIMER, NÄGEL, ROTHENBACH, SÖHNGEN, SCHÜTZENBACH, WATERMAN, WIELAND, WÜSTENFELD u. a. Diese Untersuchungen haben Klarheit

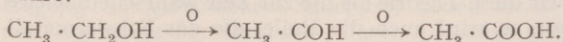
geschaffen über die morphologischen Eigenschaften der vielen verschiedenen Essigsäurebildner und über ihre Stellung im System der Mikroorganismen. Sie haben ferner unsere Kenntnis von der Leistungsfähigkeit der Essigsäurebakterien erweitert; sie haben gelehrt, daß die oxydierende Kraft wenigstens bei einem Teile der Erreger sich nicht nur gegenüber dem Weingeist geltend macht, sondern sich auch gegen einzelne wenige Homologe und bestimmte Säuren, ferner gegen mehrwertige Alkohole sowie Polyhydroxylverbindungen der Zuckerreihe von eng umschriebener Struktur äußern kann.

2. Blicken wir in eines der schönsten Lehrbücher der Weltliteratur, in das Werk von VICTOR MEYER-JACOBSON, so finden wir hier eine treffliche Darstellung der typischen Essigsäuregärung. Wir erfahren, daß in den sogenannten Essigständern ein Luftstrom herabrieselndem verdünnten Weingeist entgegengeführt wird und daß Sauerstoff und Alkohol mit den Essigsäurebakterien zusammentreffen, die im Inneren des Bottichs auf einer Packung von Buchenholzspänen angesiedelt sind. Für die Umsetzung, die im Essigständer eintritt, wird folgende Gleichung angegeben:



Dieselbe Formulierung steht auch in den Spezialwerken über die Essigbildung, so in den Anleitungen von HOFFMANN, WITTE und anderen. Man hat sich offenbar über den feineren Mechanismus der Reaktion nicht viel Gedanken gemacht. Für den Chemiker ist es selbstverständlich, daß zum mindesten bei vielen oxydativen Eingriffen nicht etwa ein einfacher Austausch zweier Wasserstoffatome gegen Sauerstoff die Oxymethylgruppe des Weingeistes zur Carboxylgruppe umbildet, sondern daß

die Oxydation über die Stufe des Acetaldehyds führt:

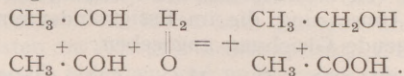


3. Bei der biologischen Oxydation des Äthylalkohols, bei der Essiggärung, entsteht tatsächlich intermediär Acetaldehyd und kann mit Hilfe des Abfangverfahrens in bedeutenden Mengen zutage gefördert werden. Dies ist erst 1919 von NEUBERG und NORD gezeigt. Die Feststellungen wurden für Essiggärungen gemacht, die durch *Bacterium ascendens* oder *pasteurianum* ausgelöst waren. Gleichzeitig haben die Genannten, z. T. in Gemeinschaft mit WOLFF, bei analogen Versuchen an dem *Bacterium coli* sowie am *Bacterium lactis aerogenes*, unter Bezugnahme auf C. OPPENHEIMER, erwogen, ob die Essigbildung bei demjenigen Teile der Vergärung, der mit der typischen Essigsäuregärung verglichen werden kann, durch die Dismutation des als Zwischenprodukt nachgewiesenen Acetaldehyds gedeutet werden kann. Unter Berufung auf die Feststellung von NEUBERG und NORD hat dann auch CZAPEK (1921) die Frage aufgeworfen, ob nicht etwa die Aldehydbildung bei der Essiggärung die Hauptreaktion darstelle und die sich anschließende Dismutation die Entstehung der Essigsäure bedinge. Über derartige Hypothesen ist jedoch die Forschung nicht herausgekommen.

Die experimentelle Prüfung, die unsere Auffassung vom Wesen dieses Vorganges entscheidend beeinflussen mußte, haben wir vorgenommen.

4. Bringt man Essigsäurebakterien in eine verdünnte Lösung von Acetaldehyd, so wird dieser unter Säurebildung in kurzer Zeit restlos zum Verschwinden gebracht.

Die Veränderung, die der Acetaldehyd erleidet, kann ersichtlicherweise auf doppelte Art vor sich gehen. Der Acetaldehyd, der im Vergleich mit dem Äthylalkohol ein Oxydationsprodukt darstellt, kann durch weitere Sauerstoffaufnahme unmittelbar Essigsäure bilden. Es ist aber nach unseren Erfahrungen bei der alkoholischen Gärung ebensogut denkbar, daß die Umwandlung auf dem Wege der Dismutation erfolgt, d. h. daß 2 Moleküle Acetaldehyd nach dem Schema der Dismutationsreaktion äquimolekulare Mengen von Weingeist und Essig liefern:



5. Da mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß die stark Sauerstoff übertragenden Essigbakterien den durch Dismutation von Acetaldehyd gebildeten Weingeist sofort wieder angreifen und damit dem Nachweise entziehen, haben wir eine Serie von Versuchen unter Luftabschluß angestellt.

Dabei genügt folgendes einfache Vorgehen:

Die in Bierwürze gewachsenen Erreger werden direkt, die auf Bierwürzeagar gezüchteten Erreger werden nach Abschwemmung mit physiologischer Kochsalzlösung zentrifugiert und dreimal gründlich mit

Kochsalzlösung auf der Zentrifuge gewaschen. Eine etwa 9 g Trockensubstanz entsprechende Menge der Bakterien wird dann in 1 l physiologischer Kochsalzlösung suspendiert; nach Zugabe von etwa 10 g Calciumcarbonat ist mit Kohlendioxyd oder auch mit Stickstoff zu sättigen. Nunmehr werden 2 g Acetaldehyd in das Gemisch eingebracht, das sich in einer Glasstöpselflasche befindet. Diese wird mit Hartparaffin abgedichtet und umgekehrt in eine Quecksilberwanne gestülpt, derart daß der Hals vollkommen untertaucht. Die an einem Stativ befestigte Apparatur verbleibt im Brutschrank bei 35 oder 37°. Nach 18 Stunden ist der Acetaldehyd restlos verschwunden.

Die geschilderte Versuchsanordnung reicht zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes aus; denn die quantitative Aufarbeitung lehrt, daß mit wunderbarer Präzision aller Acetaldehyd in Essigsäure und Äthylalkohol umgewandelt wird und daß beide Produkte in genau molekularem Verhältnis auftreten. Im gleichzeitig angestellten Kontrollversuch, bei dem dieselbe Menge Acetaldehyd in ebensoviel Kochsalzlösung bei Gegenwart von Calciumcarbonat unter „anaeroben“ Bedingungen digeriert wird, haben wir die ganze angewandte Menge von Acetaldehyd unverändert wiedergefunden. Ohne das biologische Agens blieb die Dismutation des Acetaldehyds aus.

Tabelle 1.

Versuche unter Zugabe von Calciumcarbonat.

Aufarbeitung nach 18 Stunden; Acetaldehyd restlos verschwunden.

Bakterien g	Acetaldehyd g	Essigsäure		Äthylalkohol	
		gefunden g	berechnet g	gefunden g	berechnet g
9,1 (<i>B. ascendens</i>)	2,00	1,40	1,37	1,01	1,04
7,75 (<i>B. pasteurianum</i>)	1,04	0,71	0,71	0,51	0,54
9,4 (<i>B. xylinum</i>)	1,04	0,68	0,71	0,49	0,54

Damit ist zunächst bewiesen, daß die Essigsäurebakterien in ganz besonders hohem Maße befähigt sind, die Dismutation des Acetaldehyds zu bewirken, und zwar gilt dieses von drei verschiedenen Arten, die wir herangezogen haben: *B. ascendens* (Weinessigbakterium), *B. pasteurianum* (Bieressigbakterium), *B. xylinum* (schleimbildendes Essigbakterium). Die getrockneten Bakterien verhalten sich wie die frischen Erreger. Es steht im Einklange mit dem Wesen der Reaktion, daß die biologische Dismutation auch in Gegenwart von Kaliumcyanid ungehindert abläuft, selbst in alkalischer Umgebung.

Alle Versuche sind unter Wahrung völliger Sterilität durchgeführt. Beträchtliche Schwierigkeiten verursachte die Beschaffung einwandfreien Bakterienmaterials; sie ergeben sich allein schon aus dem Umstande, daß zu jeder Züchtung von rund 7 g Trockensubstanz 90 große Drigalski-Schalen mit Würzeagar (Oberfläche = 28338 qcm) sowie 9 l flüssige Würze gleichzeitig in Kultur ge-

nommen werden mußten. Die glückliche Lösung einer solchen Aufgabe in Dutzenden von Ansätzen ist dank der unermüdlichen und geschickten Mithilfe von Frau GERTRUD JOEL möglich gewesen.

6. Unter normalen Verhältnissen leben die Essigsäurebakterien in einem sauren Medium, dessen Wasserstoffionenkonzentration jedenfalls sehr viel größer ist als die einer Calciumbicarbonat enthaltenden physiologischen Kochsalzlösung ($p_H = 6,9$). Die Essigbakterien verbrauchen für gewöhnlich bei ihrer Betätigung eine gewaltige Menge Sauerstoff; die Höhe der Sauerstoffzehrung beziffert DUCLAUX auf das 500fache des Körpergewichtes während 36 Stunden. Es war demnach der Einwand möglich, daß die Entstehung von Essigsäure auf dem Dismutationswege eine Leistung der Erreger unter der Not der gewählten atypischen Versuchsbedingungen darstelle. Sie ertragen dieselben freilich anstandslos. Die mit der Acetaldehydlösung in Berührung gewesenen Bakterien sind nach Vollbringung der Dismutation ohne weiteres fortzuchtbar und nicht sichtlich geschädigt.

Wir gingen dazu über, in unseren Ansätzen das Calciumcarbonat fortzulassen. Um reinliche Verhältnisse zu schaffen, haben wir hier ebenfalls von irgendeinem Nährmedium Abstand genommen und wiederum die gut gewaschenen Bakterien verwendet. Es ergab sich, daß die Essigbakterien auch ohne Gegenwart von kohlen saurem Kalk die quantitative Dismutation unter Luftabschluß in 24 Stunden besorgen. Dabei tritt saure Reaktion ein, indem genau die Hälfte des angewendeten Acetaldehyds in Essigsäure übergeht.

Tabelle 2.

Versuche ohne Zugabe von Calciumcarbonat.

Aufarbeitung nach 24 Stunden; Acetaldehyd restlos verschwunden.

Bakterien g	Acetaldehyd g	Essigsäure		Äthylalkohol	
		ge- fun- den g	berech- net g	ge- fun- den g	berech- net g
8,3 (<i>B. ascendens</i>)	1,00	0,70	0,69	0,51	0,52
3,3 (<i>B. pasteurianum</i>)	1,04	0,72	0,71	0,51	0,54

Damit war bewiesen, daß ein säureabstumpfendes Mittel bei der biologischen Reaktion nicht erforderlich ist, sondern daß die Dismutation auch im sauren Milieu erfolgt, wie es unter den Verhältnissen der natürlichen Essiggärung herrscht.

7. Bei Luftzutritt wird ebenfalls der Dismutationsweg zur Erzeugung von Essigsäure eingeschlagen. Dies konnten wir (mit Hilfe des *Bacterium ascendens*) unter Benutzung eines kleinen Kunstgriffs zeigen. Um die Schnelligkeit der biologischen Alkoholyoxydation zu vermindern, verwendeten wir ein Trockenpräparat der Erreger, das durch Aufstreichen der steril gezüchteten und gesammelten Bakterien auf keimfreien Tontellern

gewonnen worden war. In diesem Zustande verarbeitet das Bakterium (13 g) den Acetaldehyd (1,0 g) in physiologischer Kochsalzlösung ganz glatt. Aber infolge der zweifelsohne vorhandenen Schädigung und vielleicht auch wegen des zugleich herrschenden Mangels an eigentlichen Nährstoffen verläuft die Dismutation schneller als die Reoxydation des durch Dismutation gebildeten Alkohols. Wir konnten nach 9 Stunden, innerhalb deren die große Bakterienmenge allen Aldehyd umgesetzt hatte, noch die Hälfte des dismutativ erzeugten Weingeistes nachweisen. Unter den aeroben Bedingungen waren vom angewendeten Acetaldehyd 75% in Essigsäure übergegangen und 25% Alkohol, also 50% der theoretischen Menge, zu fassen. (Produkte einer carboligatischen Verwendung des Acetaldehyds, Acetoin oder Butylen-glykol, haben wir niemals aufgefunden weder bei Zutritt noch Fernhaltung von Luft.)

Damit ist bewiesen, daß eine Sorte der für die industrielle Schnell essigerzeugung häufig angewendeten Essigbakterien unter aeroben Verhältnissen Essigsäure auf dem Dismutationswege hervorbringt.

8. Wie erwähnt, sind Essigbakterien befähigt, einige Homologe des Weingeistes anzugreifen. Es war uns möglich, die Dismutation auch bei höheren Aldehyden mit den gleichen Erregern durchzuführen. Es gelang dies ohne weiteres beim *n*-Butylaldehyd, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, und beim Isovaleraldehyd, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COH$. Unter anaeroben Verhältnissen liefern sie die zugehörige Säure und den entsprechenden Alkohol in molekularem Verhältnis. Daß auch der Valeraldehyd dismutiert wird, steht nicht im Gegensatz zu der Erfahrung, daß die Essigbakterien nicht oder kaum Amylalkohol angreifen; die eigentliche Alkoholyoxydase, die ja die Überführung in den entsprechenden Aldehyd zuwege bringt, scheint viel wählerischer zu sein, als es die Aldehydmutase ist. Auch bei anderen Mikroorganismen, die keinen ausgeprägten oxydativen Stoffumsatz aufweisen, haben wir die Fähigkeit zur Dismutation von Aldehyden festgestellt. *Bacterium coli*, *Bacterium lactis aerogenes*, der *Bacillus propionicus* dismutieren beispielsweise Acetaldehyd in quantitativem Ausmaße. Das zeigt die große Verbreitung der Aldehydmutase im Reiche der Bakterien.

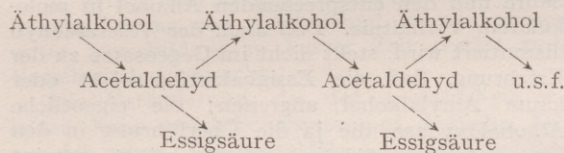
9. Bemerkenswert ist, daß Essigbakterien ebenfalls aus der biologischen Vorstufe des Acetaldehyds, aus Brenztraubensäure ($CH_3 \cdot CO \cdot COOH$), quantitativ und genau gemäß der Dismutationsreaktion Äthylalkohol und Essigsäure bilden. Sie oxydieren also nicht etwa direkt die Brenztraubensäure zu Essigsäuren, vielmehr decarboxylieren sie zunächst und verarbeiten den carboxylatisch abgespaltenen Acetaldehyd dann in typischer Weise. Hier ist die Entstehung von Äthylalkohol aus Brenztraubensäure in durchsichtigster Weise verwirklicht. Das gleiche gilt betreffs der Oxalessigsäure ($COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$), aus

der ebenfalls die theoretisch mögliche Menge Alkohol und Essigsäure nach doppelter Decarboxylierung auf dem Wege über den Acetaldehyd hervorgeht. Daß vorher die Carboxylase in Aktion tritt, zeigen wir, indem wir die Dismutationsreaktion durch eine Hilfsmaßnahme ausschalteten, nämlich durch Einleitung des Abfangverfahrens. Dann gelangen wir zu einer Ausbeute von mehr als 77% an Acetaldehyd.

Durch Verwendung der Essigbakterien, die Zucker nicht spalten, sind wir imstande, die Effekte der Carboxylase und Mutase ohne Störung durch die Zymase zu verfolgen.

10. Betrachtet man die Dinge von einem anderen Gesichtspunkte aus, so liegen die Verhältnisse hier in gewisser Hinsicht ähnlich wie bei der alkoholischen Gärung. Liefert der Zucker bei zymatischem Abbau Alkohol und Kohlensäure, so ergeben Brenztraubensäure und Oxalessigsäure mit Essigbakterien Alkohol und Essigsäure. Wie man bei der alkoholischen Zuckerspaltung mit einem Abfangmittel den Acetaldehyd als unzweifelhafte Durchgangsstufe festlegen kann, so ist dies auch bei der Essiggärung der beiden genannten α -Ketonsäuren möglich, die in ihrer biologischen Wertigkeit dem Zucker verwandt sind.

Die Essigsäure entsteht auf dem Gärungswege weder direkt aus Äthylalkohol noch durch eine unmittelbare Oxydation des Acetaldehyds. Die Natur schlägt einen merkwürdigen Zickzackpfad ein:



Der durch die Oxydation des Weingeistes gebildete Acetaldehyd wird durch Dismutation hälftig in Essigsäure und Äthylalkohol umgewandelt. Wir werden uns daran gewöhnen müssen, mit der — von rein chemischen Überlegungen ausgehenden

— Annahme zu brechen, daß die einfachen Aldehyde durch biologische Agenzien direkt oxydiert werden. Sicherlich wird vielfach das Dismutationsverfahren eingeschlagen. Die Dismutation ist ein exothermer Prozeß, also mit Energieentwicklung verbunden. Wir können vorläufig nichts über die Gründe aussagen, die für die Organismen maßgebend sind, den Weg des kleineren Potentialhubs zu wählen. Aber diese Erscheinung verdient unsere volle Aufmerksamkeit. Die Essigbakterien stellen den eindeutigsten Typus aerober Lebewesen dar. Um so beachtenswerter ist es, daß sie mit Änderung des Substrates ein unzweideutig anaerobes Stoffwechselgepräge aufweisen. Denn sobald ihnen die initiale Oxydation zum Aldehyd abgenommen ist, können sie anaerob dieses Substrat nicht nur verbrauchen, sondern aus seiner Umwandlung direkten Energiegewinn ziehen; die Dismutation des Acetaldehyds liefert nämlich etwa 30% der Wärmemenge, die bei der Oxydation des Alkohols zu Aldehyd frei wird. Daß der Acetaldehyd statt direkter Oxydation der Dismutation, einer Reaktion von mehr synthetischem Charakter, unterworfen wird, entspricht den Erfahrungen, die über die vielseitige Verwendung dieses in der belebten Natur so häufig gebildeten Stoffes nunmehr gesammelt sind. Der Acetaldehyd erweist sich für die Dissimulationserscheinungen von einer ähnlich umfassenden Bedeutung, wie der Formaldehyd für die Assimilation. Es handelt sich letzten Endes um eine Herauftransponierung aus der 1-Kohlenstoffreihe in die 2-Kohlenstoffreihe, und dieses hat wohl einen tieferen biologischen Sinn. Aus Formaldehyd kann die Zelle, und zwar nur die pflanzliche, lediglich Zucker machen. Der Acetaldehyd jedoch, den alle Zellen aus Zucker erzeugen, ist befähigt, ihnen als Baumaterial für die Beschaffung ihrer ganzen Leibessubstanz zu dienen. Mikroorganismen vermögen auf Acetaldehyd als einziger Kohlenstoffquelle zu gedeihen und hieraus ihre Kohlenhydrate, Fette und Proteine zu synthetisieren; wir können auch durchsichtige Beziehungen des Acetaldehyds zu Aufbauvorgängen verfolgen.

Pockenschutzimpfung als Ursache der Paralyse — eine neue Irrlehre.

Von F. PLAUT, München.

Während man früher der Anschauung war, die Paralyse hänge mit der Syphilis nur lose und mittelbar zusammen, ist es durch die Forschungen der beiden letzten Jahrzehnte außer Zweifel gestellt worden, daß die Beziehungen zwischen Syphilis und Paralyse sehr enge sind¹⁾. Wir wissen jetzt, daß bei jedem Fall von Paralyse nicht nur Syphilis vorausgegangen sein muß, sondern daß noch, während die Paralyse sich abspielt, die Syphilis-Spirochäten im Gehirn tätig sind. Es liegt also nahe, die

¹⁾ Vgl. diese Zeitschr.: E. KRAEPELIN, Das Rätsel der Paralyse 1924, H. 50; F. PLAUT, Serologie und Psychiatrie 1922, H. 28.

Paralyse als eine Spirochätenerkrankung des Gehirns zu bezeichnen. Wenn nun trotzdem heute noch von einem „Rätsel der Paralyse“ gesprochen wird, so hat das vor allem darin seine Ursache, daß die Syphilis-Spirochäten sehr häufig in das Gehirn gelangen und dort syphilitische Erkrankungen erzeugen, die sich durchaus von der Paralyse unterscheiden. Die Paralyse nimmt durch ihr spätes Auftreten nach der Infektion, durch die Eigenart ihrer klinischen Erscheinungen, durch ihren Verlauf, durch ihre Unbeeinflussbarkeit durch anti-syphilitische Heilmittel sowie durch den ihr eigentümlichen Leichenbefund innerhalb der syphiliti-

schen Erkrankungsformen des Gehirns eine Sonderstellung ein. Seitdem man erkannt hat, daß für die Entwicklung der Paralyse die Syphilis eine Rolle spielt, hat man nach einem besonderen Etwas gefahndet, das zur Syphilis hinzutreten müsse, um die Paralyse zu erzeugen. Schon frühzeitig wurde dieser Faktor x in Einflüssen gesucht, die die moderne Zivilisation ausübt. Der von KRAFFT-EBING, geprägte Ausspruch „Zivilisation und Syphilisation machen die Paralyse“, faßt solche Bestrebungen schlagwortartig zusammen. Beziehungen zwischen Zivilisation und Paralyse wurden zunächst dadurch nahegelegt, daß in Europa mit der Entwicklung der Großstädte und der Industrialisierung der Bevölkerung im Laufe des 19. Jahrhunderts eine Zunahme der Paralyse eintrat, die über die gleichzeitige Zunahme der Syphilis hinauszugehen schien. Weiterhin ließ sich darauf hinweisen, daß bei einer Reihe von Naturvölkern trotz häufiger Syphilis die Paralyse selten vorkommt und schließlich, daß die Paralyse in Europa trotz Bestehens der Syphilis in früheren Jahrhunderten nicht oder nur vereinzelt beobachtet wurde und erst seit Beginn des 19. Jahrhunderts ihre große Rolle zu spielen begann. Welcher Art der Zusammenhang zwischen Zivilisation und Paralyse sei, diese Frage wurde recht verschieden beantwortet. Alkoholismus, geschlechtliche Ausschweifungen, geistige Überanstrengung, Gemütsregungen, die der erschwerte Kampf ums Dasein mit sich brachte, spielten unter den gemutmaßten Hilfsursachen der Paralyse die Hauptrolle. Heutzutage glaubt kaum jemand ernstlich daran, daß den genannten Schädigungen eine Bedeutung zukommt. Gleichwohl kam die Meinung nicht zur Ruhe, daß ein Zivilisationsfaktor beteiligt sein müsse. Schon seit längerer Zeit tauchte immer wieder in einzelnen Köpfen die Ansicht auf, die antisiphilitische Behandlung könne den Boden für die Entwicklung der Paralyse vorbereiten. Und auch neuerdings ist diese Meinung wieder von angesehenen psychiatrischer Seite geltend gemacht worden, obwohl man hätte meinen sollen, daß dieser Lehre dadurch der Boden entzogen worden sei, daß die Paralyse seit der Einführung des Salvarsans, also trotz einer außerordentlichen Verstärkung der Syphilisbehandlung keine Zunahme erfahren hat.

Ganz neuerdings hat man versucht, *Beziehungen zwischen der Vaccination, der Schutzimpfung gegen Pocken mittels Kuhpockenlymphe, und der Paralyse* herzustellen. Es ist nicht weiter verwunderlich, daß man hierauf verfallen mußte, wenn man die zivilisatorischen Einrichtungen Revue passieren ließ, die seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts in den Kulturländern Eingang gefunden haben und einer Reihe von Naturvölkern mehr oder weniger fremd geblieben sind. Über die Art des Zusammenhangs zwischen Vaccination und Paralyse hegen die Anhänger dieser Anschauungsweise nur ganz vage spekulative Vermutungen. Zunächst wird daran gedacht, daß früher das Durchmachen der Pocken die Menschen davor geschützt habe, an Paralyse zu erkranken. Trifft dies zu, so dürfte es

keine pockennarbigen Paralytiker geben. In Wirklichkeit schützen jedoch Pocken nicht vor Paralyse. KRAEPELIN und Verfasser haben auf einer im Laufe dieses Jahres unternommenen Forschungsreise nach den Vereinigten Staaten von Amerika, Mexiko und Kuba, diesen Fragen Beachtung geschenkt. Sie fanden in der Irrenanstalt der Stadt Mexiko unter 16 dort befindlichen Fällen von Paralyse bei Indianern 3 Kranke mit Pockennarben. *Dadurch ist also die Meinung, daß die Pocken vor Paralyse schützen, widerlegt.* Bleibt also nur die Möglichkeit, daß die Vaccination, d. h. die Schutzimpfung mit abgeschwächten Pockenerregern — wenn sie auch nicht dadurch ätiologisch wirksam wird, daß sie die heilsame Pockenerkrankung verhindert — in irgendeiner mystischen Weise aktiv in die menschliche Syphilis eingreift und hierdurch Anlaß zur Paralyse gibt. Eine ausgezeichnete Gelegenheit die Frage zu prüfen, ob durch die Vaccination eine Vermehrung der paralytischen Erkrankungen herbeigeführt wird, bot sich uns in Habana auf Kuba. Solange Kuba noch spanisch war, also bis zum Jahre 1900, wurde wenig vacciniert, und es gab daher sehr viele Pockenerkrankungen. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts ist der Impfzwang auf Kuba eingeführt und wird sorgfältig durchgeführt. Die Pocken sind fast verschwunden. Wir haben unter den in der Irrenanstalt in Habana von uns untersuchten geisteskranken Negern keinen Fall mit Pockennarben ausfindig machen können. Stünde nun die Vaccination in ursächlicher Beziehung zur Paralyse, so hätte man, da die Syphilis in Habana auch unter den Negern eine häufige Erkrankung ist, eine entsprechend hohe Zahl von Paralysen finden müssen. Paralytische Neger in Habana sind jedoch so selten, daß wir unter 1000 Geisteskranken nur 2 paralytische Männer und keine paralytische Frau feststellen konnten. *Von einer Zunahme der Paralyse unter den Negern Kubas seit der Einführung der Vaccination kann also gar keine Rede sein.* Von den Geisteskranken in Mexiko, wo die Impfung nur mangelhaft durchgeführt wird, hatten 20% der Fälle Pocken durchgemacht und doch fanden wir unter ihnen ein recht großes Paralytikermaterial. Vergleicht man die Verhältnisse zwischen Mexiko und Kuba, so kann man unmöglich zur Anschauung gelangen, daß die Vaccination die Entstehung der Paralyse begünstigt. Man könnte geradezu, wenn man unkritisch verfahren wollte, einen Fehlschluß nach der andern Seite hin tun und annehmen, daß die Pocken eine Hilfsursache der Paralyse seien. Betrachten wir die Verhältnisse bei uns, so müssen wir ohne weiteres zugeben, daß jeder Paralytiker mindestens zweimal geimpft ist. Aber auch jeder Syphilitiker bei uns ist mindestens zweimal geimpft. Von 100 geimpften Syphilitikern erkrankten nur etwa 5 an Paralyse. Warum erkrankten die übrigen 95%, bei denen auch die Vaccination, diese vermeintliche Hilfsursache wirksam ist, nicht ebenfalls an Paralyse? Die Vaccinations-Hypothese hilft also in keiner Weise zu einer Erklärung dafür,

daß nur eine kleine Gruppe von Syphilitikern der Paralyse verfällt.

Schließlich darf nicht übersehen werden, daß schon vor der Einführung der Kuhpockenimpfung Paralysen beobachtet wurden. JENNER, dem die Menschheit die Vaccination verdankt, hat im Jahre 1796 seine ersten beiden Fälle geimpft, aber wegen Mangel an Impfstoff weitere Impfungen erst vom Jahre 1798 ab vornehmen können. JENNERS erste Veröffentlichung über die Schutzimpfung erschien 1798. Die Paralyse wurde als ein einheitlicher und besonderer Krankheitsprozeß im Laufe des ersten Viertels des 19. Jahrhunderts erkannt und ihre kennzeichnenden Erscheinungen wurden durch ESQUIROL (1805), BAYLE (1822), CALMEIL (1826) herausgearbeitet. Von da ab richtete sich die allgemeine Aufmerksamkeit der Ärzte auf diese Erkrankung. Bei der Durchsicht alter psychiatrischer Werke hat man jedoch feststellen können (vgl. MÖNKEMÖLLER, Zur Geschichte der Paralyse, Zeitschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 5, 1911), daß schon im 18. Jahrhundert die Krankheit — wenn auch wohl selten — vorgekommen ist. HASLAM hat 1798, CHIARUGI 1795, MECKEL 1766 Fälle beschrieben, die nicht anders denn als Paralysen gedeutet werden können. Bereits im Jahre 1672 hat WILLIS Krankheitsbilder geschildert, bei denen er — auch nach Ansicht von MÖNKEMÖLLER — die Paralyse im Auge gehabt haben muß. Wenn somit in einem Zeitalter, in dem es noch keine Vaccination gab, Syphilitiker an Paralyse erkrankten konnten, wird man doch schlechterdings nicht der Vaccination eine Mitwirkung bei der Entstehung der Paralyse zubilligen dürfen.

Angesichts der zahlreichen Einwände, die sich gegen die Bedeutung der Vaccination für die Paralyseätiologie erheben, wird jeder gewissenhafte Forscher, der die Möglichkeit solcher Beziehungen erwägt, es sich sorgfältig überlegen, bis er mit einer derartigen Theorie an die Öffentlichkeit tritt. Zu diesen gewissenhaften Forschern gehört der Direktor der Irrenanstalt in Erlangen, Obermedizinalrat Dr. KOLB, der seit einer längeren Reihe von Jahren sich mit dieser Frage befaßt und ein umfangreiches statistisches Material verarbeitet hat. KOLB wandte sich vor nunmehr fast 2 Jahren an unsere Forschungsanstalt mit der Bitte, die Hypothese zu prüfen und auch tierexperimentelle Untersuchungen in dieser Richtung aufzunehmen. Der Ausfall der *tierexperimentellen Untersuchungen*, die ich gemeinsam mit JAHNEL vornahm, gab keinerlei Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Vaccine-Paralyse-Hypothese. Eine gegenseitige Beeinflussung von Vaccine und Syphilis trat beim Kaninchen nicht hervor. Die vaccinierten Kaninchen zeigten sich der syphilitischen Infektion in gewohnter Weise zugänglich und erkrankten unter denselben Erscheinungen wie die nicht vaccinierten Kontrolltiere. Impfte man be-

reits syphilitische Kaninchen mit Kuhpockenlymphe, so boten die Impfpusteln das gleiche Bild wie bei der nichtsyphilitischen Kaninchen. Eine Häufung syphilitischer Erkrankungen des Nervensystems wurde beim Kaninchen durch Schutzpockenimpfung nicht herbeigeführt. Selbständige etwa durch den Erreger der Kuhpockenlymphe erzeugte nervöse Prozesse traten nach der Impfung bei den Kaninchen nicht auf. Das Gehirn paralytischer Menschen zeigte sich frei von Vaccine, und auch die serologische Untersuchung der Körperflüssigkeiten der Paralytiker ließ eine Erhöhung von Vaccine-Schutzstoffen vermissen, aus deren Vorhandensein man etwa auf einen erhöhten Grad von Vaccineimmunität oder gar eine Persistenz des Vaccinevirus hätte schließen können. Somit ließ sich auch aus dem Tierexperiment nichts entnehmen, was für die Vaccinehypothese spräche.

Was sich für den Zusammenhang zwischen Vaccine und Paralyse anführen läßt, ist so wenig beweiskräftig, und gegen den Zusammenhang sprechen so gewichtige Gegengründe, daß die Hypothese in der wissenschaftlichen Welt keinen Anklang finden wird. Zu befürchten ist hingegen, daß die Impfgegner sich dieses neuen Arguments in ihrem Kampfe gegen den Impfwang bedienen werden. Es wäre deshalb besser gewesen, die Frage intra muros zu untersuchen und zu erledigen. Leider hat nun kürzlich Dr. HUGO SALOMON in Buenos Aires (Revista de la Salud militar 1925) einen Aufsatz über den Zusammenhang von Vaccination und Paralyse veröffentlicht. Und wie uns bekannt geworden ist, hat auch ein russischer Arzt, Dr. L. DARASZKIEWICZ, ganz ähnliche Gedanken zu Papier gebracht und sie einer deutschen Zeitschrift zur Veröffentlichung übergeben. (Der Aufsatz wird in Bd. 83, H. 1, der Allg. Zeitschr. f. Psychiatrie u. psychisch-gerichtl. Med. erscheinen.) Hierdurch wird die Angelegenheit der öffentlichen Diskussion ausgeliefert werden. Die Wissenschaft darf neue Erkenntnisse nicht unterdrücken, selbst wenn durch sie unerwünschte Begleiterscheinungen segensreicher hygienischer Einrichtungen ans Licht gebracht werden. Aber sie hat auch die Pflicht, Irrlehren zu bekämpfen, deren unkritische Verwertung zu einer Gefährdung der Volksgesundheit führen kann. Seit der Einführung des deutschen Impfgesetzes 1875 sind die Pocken so gut wie völlig aus Deutschland verschwunden, nachdem noch im Jahre 1871 allein in Preußen die Pocken 60 000 Todesopfer gefordert hatten. Die Mortalitätsziffer der Paralyse ist im Vergleich zu den früheren Mortalitätsziffern der Pocken eine so geringe (im Jahre 1922 starben in den bayerischen Irrenanstalten 242 Kranke an Paralyse), daß man das Impfgesetz auch dann nicht aufheben dürfte, wenn wirklich die Vaccination eine Hilfsursache der Paralyse wäre. Um so weniger wird man den Impfschutz einer unbewiesenen wissenschaftlichen Spekulation zuliebe opfern wollen.

Weitere Ergebnisse auf dem Gebiete der Erforschung der Struktur der Eiweißstoffe.

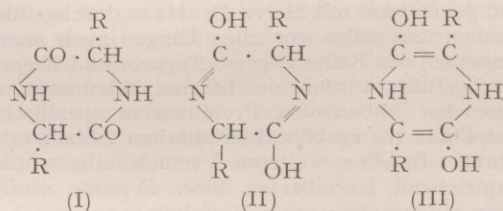
VON EMIL ABDERHALDEN, Halle.

Im vergangenen Jahre¹⁾ konnte ich über eine Reihe von Versuchen berichten, die den Zweck hatten, einen Einblick in die Struktur von Eiweißstoffen zu gewinnen. Einerseits wurden die schon mehrere Jahre lang durchgeführten Studien über die beim stufenweisen Abbau von Proteinen auftretenden Produkte fortgeführt. Es gelang, eine ganze Reihe von 2,5-Dioxo-piperazinen aus verschiedenen Proteinen zu isolieren und zu identifizieren. In Bestätigung von eigenen Erfahrungen und von solchen anderer Autoren (BRIGL u. a.) konnte (gemeinsam mit Dr. KOMM) der Nachweis geführt werden, daß die Umwandlung von Dipeptiden in die betreffenden 2,5-Dioxo-piperazine sich sehr leicht vollzieht. Infolgedessen darf der Nachweis der letzteren Verbindungen unter den Abbauprodukten von Proteinen nicht ohne weiteres als Beweis für ihr Vorkommen in solchen angesprochen werden. Von größerer Bedeutung als die Auffindung von 2,5-Dioxo-piperazinen ist die *Isolierung von Verbindungen, die drei Aminosäuren enthalten, von denen zwei nach allen vorliegenden Befunden zu einem Ring zusammengeslossen sind*. Es handelt sich offenbar um 2,5-Dioxo-piperazine, die mit einer Aminosäure verbunden sind. Ferner konnte aus Seidenfibroin eine Verbindung gewonnen werden, die mit größter Wahrscheinlichkeit als eine Kombination von Tyrosin und Glykokoll mit Glycyl-alaninhydrat angesprochen werden darf. In engem Zusammenhang mit der erwähnten Verbindung steht ein aus Seidenfibroin gewonnenes Reduktionsprodukt.

Geben die erwähnten Befunde bereits Anhaltspunkte für die Annahme, daß wenigstens in manchen Eiweißarten, und insbesondere in den sogenannten *Proteinoiden*, Anhydridringe eine bedeutende Rolle in deren Bauplan spielen, so ließ sich auf zwei Wegen die Annahme des Vorkommens von 2,5-Dioxo-piperazinen bzw. diesen nahe verwandten Formen in Proteinen erhärten. Der eingeschlagene Weg war der folgende: *Einerseits wurden Dipeptide und die zugehörigen 2,5-Dioxo-piperazine der Reduktion unterworfen*. Es ergab sich, daß unter geeigneten Bedingungen Produkte entstehen, die für die genannten Verbindungen charakteristisch sind. Aus den 2,5-Dioxo-piperazinen wurden die entsprechenden *Piperazine* gewonnen; die Dipeptide ergaben unter anderem *Amine*. *Andererseits wurden die genannten Verbindungen vergleichsweise oxydiert*. Außer bei Verwendung von Glycyl-glycin wurde bei keinem der angewandten Dipeptide *Oxamid* aufgefunden; wohl aber bildete sich die genannte Verbindung bei der Oxydation von 2,5-Dioxo-piperazinen. Schließlich wurden *Farbreaktionen*, die unter anderem für die Carbonylgruppe charakteristisch sind, zur Prüfung auf das Vorhandensein von 2,5-Dioxo-piperazinen verwendet. Diese Reaktionen haben sich bei

Berücksichtigung der Möglichkeit, daß auch andere Verbindungen gleiche Reaktionen ergeben, durchaus bewährt und sind ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden, um 2,5-Dioxo-piperazine von anderen Arten von Verknüpfungen von Aminosäuren untereinander zu unterscheiden. Parallel dazu wird die *Ninhydrinreaktion* und die *Aminostickstoffbestimmung* durchgeführt.

Die Bestrebungen, möglichst charakteristische Reaktionen ausfindig zu machen, die bestimmte Bindungsarten von Bausteinen eines Eiweißstoffes unterscheiden lassen, werden fortgesetzt. Es sind nach den verschiedensten Richtungen vergleichende Studien im Gange, über deren Ergebnisse wir nächstens berichten werden. Unser Hauptziel war, die *Eigenschaften der 2,5-Dioxo-piperazine* genau kennenzulernen und weiterhin die *möglichen desmotropen Formen* zu gewinnen. Es sind zunächst folgende drei Formen zu berücksichtigen:



Es ist mir gemeinsam mit Dr. SCHWAB gelungen, eine Form der genannten Verbindung zu isolieren, die *ungesättigt ist und eine ganz ausgesprochene Xanthoproteinreaktion* ergibt. Ferner gelingt es leicht, in sie Methylgruppen mittels Diazomethans einzuführen. Es spricht alles dafür, daß die in der Formel III dargelegte Struktur vorliegt. Sie ist ziemlich labil und geht leicht in die Struktur der Formel I über. Es hat sich gezeigt, daß einerseits Erhitzen mit Glycerin zu der erwähnten Form führt und andererseits die Erwärmung mit Diphenylamin im gleichen Sinne wirkt. Am besten sind die Erfolge, wenn Dipeptide verwendet werden. Gleichzeitig wurde eine Methode entdeckt, um mit besonders guter Ausbeute und auf besonders einfachem Wege 2,5-Dioxo-piperazine herzustellen. Dipeptide werden mit Diphenylamin gegen 200° erwärmt. Es ist dann nur notwendig, das Diphenylamin mit Äther in Lösung zu bringen.

Es ist ferner gelungen, *Verbindungen zu gewinnen, die 2,5-Dioxo-piperazine, verknüpft mit Aminosäuren, enthalten*; d. h. wir sind auf synthetischem Wege auf dieselben Verbindungen gestoßen, die beim Abbau von Proteinen gewonnen worden sind. Auch bei diesen Versuchen erfreute ich mich der Mitarbeit von Herrn Dr. SCHWAB. Die erwähnten Studien werden fortgesetzt. Es wird auf dem beschrittenen Wege der Versuch unternommen, auch Polypeptide in Enolform zu gewinnen und in dieser festzulegen.

Weitere Möglichkeiten zur Aufklärung der

¹⁾ Diese Zeitschr. 1924.

Struktur der Proteine erbrachten Forschungen der folgenden Art: Es wurde an Hand von Modellen studiert (2,5-Dioxo-piperazine und Dipeptide bzw. Polypeptide), bei welcher p_{H} -Konzentration eine Aufspaltung einerseits des Anhydridringes zum Dipeptid und andererseits des letzteren in seine Bausteine erfolgt. Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß die Anhydridbindung leichter aufgeht als die Dipeptidbindung (vor einiger Zeit hat LÜDTKE vergleichende Untersuchungen über die Aufspaltung von 2,5-Dioxo-piperazinen und Dipeptiden mitgeteilt). Unser Plan war nun, *bestimmte Eiweißarten stufenweise aufzuspalten, und zwar zunächst unter Bedingungen, bei denen im wesentlichen nur eine Aufspaltung von Anhydridringen in Frage kommt. Gleichzeitig wurde die Aminostickstoffmenge und ferner der Ausfall der Pikrinsäurereaktion verfolgt.* Es ergab sich, daß ein Parallelgehen der letzteren beiden Faktoren vorhanden war, d. h. mit der Zunahme der Aminostickstoffmenge nahm die Pikrinsäurereaktion ab. Diese Untersuchungen, die weitergeführt werden, sind gemeinsam mit Herrn Dr. HAAS durchgeführt worden. Sie sollen vor allen Dingen auch *mittels Fermenten der Reihe Pepsin, Trypsin und Erepsin* durchgeführt werden, um herauszubekommen, ob diese den Abbau von Proteinen in spezifischer Weise nur bis zu charakteristischen Abbaustufen führen. In einer weiteren Versuchsreihe wurden vergleichend Eiweißarten bzw. Peptone stufenweise aufgespalten unter Verfolgung der Zunahme der Aminostickstoffmenge und der Abnahme der Pikrinsäurereaktion. *Gleichzeitig wurde jeweils nach erfolgter Oxydation mit Permanganatlösung die Ausbeute an Oxamid festgestellt.* Es zeigte sich, daß mit Zunahme der Aminostickstoffmenge und der Abnahme der Pikrinsäurereaktion die Ausbeute an Oxamid zurückging und schließlich auf Null sank. Gestreift sei, daß mancherlei Studien über Derivate von 2,5-Dioxo-piperazinen und von Piperazinen zur genauen Kenntnis der betreffenden Verbindungen gemeinsam mit Dr. ROSSNER durchgeführt wurden. Ferner hatten diese Studien zum Ziele, Methoden ausfindig zu machen, um die betreffenden Atomgruppierungen nachzuweisen und zu isolieren. Ferner sind Studien durchgeführt worden, um weitere Arten von Verknüpfungen von Aminosäuren herzustellen. Es sind dabei schon bei ganz einfachen Verbindungen Produkte

erhalten worden, die ein ganz außerordentliches Quellungsvermögen zeigen und Lösungsmittel in großer Menge aufnehmen. Bedeutsam ist ferner, *daß 2,5-Dioxo-piperazine sehr stark adsorbiert werden.*

Die Anschauung, wonach im Eiweiß Anhydridstrukturen bestimmter Art enthalten sind, gewinnt durch die vorliegenden Beobachtungen mehr und mehr an Gewißheit. Es hat zur Zeit keinen großen Zweck, Erörterungen über die Möglichkeit des Zusammenschlusses der einzelnen Anhydridringe untereinander anzustellen. Es bleibt jedem Forscher unbenommen, sich für seinen „Hausgebrauch“ ein bestimmtes Bild von der Art der Bindungsmöglichkeiten zu machen und den Versuch zu unternehmen, ihr Vorhandensein zu beweisen. Solange Beweise für eine bestimmte Art der Verknüpfung von Komplexen nicht mit einiger Sicherheit erbracht sind, fördert es die Wissenschaft kaum, wenn bereits über die einzelnen Anschauungen diskutiert wird. Das Ziel der ganzen Forschung auf dem Gebiete der Proteine muß sein, eindeutige Beweise für bestimmte Strukturen zu erbringen. Ich möchte ausdrücklich betonen, daß ich mich nie auf eine bestimmte Form der Anhydridringe festgelegt habe. Es kommen zunächst 2,5-Dioxo-piperazine in ihren desmotropen Formen in Frage. Sie können dadurch, daß sie mit anderen Komplexen verknüpft sind, in ihren Eigenschaften ganz wesentlich beeinflußt sein. Es ist ferner durchaus denkbar, daß in manchen Proteinen, in denen eine Stabilisierung eingetreten ist, tatsächlich 2,5-Dioxo-piperazine den Hauptbaustein und vielleicht sogar den einzigen darstellen, während Proteine, die labiler Natur sind, desmotrope Formen von 2,5-Dioxo-piperazinen aufweisen oder aber Komplexe, die unter den von uns angewandten Bedingungen leicht in jene Strukturform übergehen. Es kann nicht genug betont werden, daß *jede Annahme einer bestimmten Struktur der Proteine in Übereinstimmung mit deren Eigenschaften und vor allen Dingen mit deren biologischem Verhalten stehen muß.* Wir sind dabei, alle unsere Ergebnisse auch in dieser Richtung einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Seitdem WILLSTÄTTER und in neuester Zeit insbesondere WALDSCHMIDT-LEITZ gelehrt haben, die Proteasen und Polypeptidasen scharf zu trennen, steht zu erwarten, daß von dieser Seite aus ebenfalls Einblicke in die Struktur der Proteine erfolgen werden.

Der Triumph des Kohlenstoffes.

VON ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem.

Das Element Kohlenstoff zeichnet sich vor allen übrigen chemischen Grundstoffen durch Menge und Wandlungsfähigkeit der Verbindungen aus. Die Zahl der in der Natur vorkommenden oder künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen geht in die Hunderttausende und übertrifft weit diejenige der bekannten Verbindungen sämtlicher übrigen Elemente zusammen. Bei keinem anderen Grundstoff verwandelt sich die Mehrzahl

der Verbindungen so leicht und mannigfaltig in andere. Wir sehen dies z. B. an der „Zersetzlichkeit“ ursprünglich reiner Kohlenstoffverbindungen, vor allem aber an dem bunten Wechsel chemischen Geschehens in der „organisierten“ Natur, im Körper der Pflanze, des Tieres, des Menschen, in jenem wunderbaren Kreislauf, der von der Kohlen-säure der Luft durch Reduktion in der Pflanze und durch Oxydation im Tier- und Menschenkörper

über die verwickeltesten Kohlenstoffverbindungen wieder zur einfachen gasförmigen Kohlensäure führt, dem höchsten Oxydationsprodukte des Kohlenstoffes. Geringfügige Einflüsse, kleine Änderungen der Temperatur oder der chemischen Umgebung, lösen das wechsellvollste chemische Spiel aus.

Im Bunde mit den drei anderen „organogenen“ Elementen, dem Sauerstoff, dem Wasserstoff und dem Stickstoff, und mit weiteren, an Bedeutung zurücktretenden Grundstoffen, Schwefel, Phosphor, Eisen, Magnesium usw., ist der Kohlenstoff der eigentliche Träger des organischen Lebens. Die „organische“ Chemie erschien den Chemikern noch vor 100 Jahren so grundverschieden von der „anorganischen“, daß man meinte, ihre Erscheinungen nicht mit den gewöhnlichen chemischen Kräften, sondern nur mit einer besonderen geheimnisvollen „Lebenskraft“ erklären zu können. Diese Anschauung wurde verlassen, als es WÖHLER 1828 gelang, einen echt organischen Stoff, den Harnstoff, auf anorganischem Wege darzustellen. Den Begriff der „organischen Chemie“ behielt man trotzdem aus Zweckmäßigkeitsgründen bei, indem man in ihr die eigenartige Chemie der Kohlenstoffverbindungen von derjenigen der übrigen Elemente abtrennte und gesondert behandelte.

Gibt es einen *grundsätzlichen* Unterschied in den chemischen Fähigkeiten des Kohlenstoffes und der anderen Elemente?

Um die Antwort zu suchen, werfen wir am besten einen Blick auf das natürliche (periodische) System der Elemente. In ihm nehmen chemisch ähnliche Grundstoffe benachbarte Stellen ein, Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoff läßt sich also am ehesten bei seinen Nachbarn im System erwarten, beim Bor, Silicium und Stickstoff. Der folgende Ausschnitt aus dem natürlichen System der Elemente zeigt den hier in Betracht kommenden Teil:

zunehmende Affinität zum Sauerstoff			zunehmende Affinität zum Wasserstoff			
Lithium	Beryllium Magnesium	Bor Aluminium Scandium	Kohlenstoff Silicium Titan	Stickstoff Phosphor Vanadium	Sauerstoff Schwefel	Fluor
zunehmende Affinität zum Sauerstoff						

Die Pfeile deuten an, wie sich der allgemeine chemische Charakter der Grundstoffe ändert, wie einerseits die Affinität zum elektronegativen Sauerstoff, andererseits diejenige zum elektropositiven Wasserstoff von Element zu Element zunimmt.

Daß die Stickstoffchemie in mancher Beziehung an die Kohlenstoffchemie erinnert, weiß man seit langem: So im Auftreten von vielen flüchtigen Verbindungen, von verschiedenen Wasserstoffverbindungen (NH_3 , N_2H_4 , N_3H usw.), von Verbindungen, die Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander enthalten (H_2NOH , HNO_2 , HNO_3

usw.); auch in der Fähigkeit zur Bildung von „Stickstoffketten“ (N_2H_4 , N_3H) und in der Leichtigkeit, mit der sich Sauerstoffverbindungen über Zwischenstufen in die Wasserstoffverbindungen verwandeln (z. B. $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{NH}_3$). Dem Kreislauf des Kohlenstoffes stellt sich ein natürlicher Kreislauf des Stickstoffes an die Seite, nur daß hier die sich immer wieder bildende flüchtige Verbindung nicht wie dort das höchste Oxydationsprodukt, sondern das höchste Reduktionsprodukt, das Ammoniak NH_3 , ist, im Einklang mit der Stellung des Stickstoffes im System der Elemente, mit der größeren Affinität zum Wasserstoff. Den dritten derartigen Kreislauf finden wir beim Sauerstoff, dem zweiten Nachbarn des Stickstoffes; hier ist ebenfalls die Wasserstoffverbindung, das Wasser, die stets zurückgebildete flüchtige Form.

Die Chemie der beiden anderen Kohlenstoffnachbarn, des Siliciums und des Bors, ließ noch vor kurzem keine Ähnlichkeit mit der Kohlenstoffchemie erkennen. Sie beschränkte sich im wesentlichen auf das einförmige Gebiet der nichtflüchtigen Kiesel- und Borsäuren und der kiesel-sauren und borsäuren Salze. Untersuchungen, die im letzten Jahrzehnt im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie ausgeführt wurden, lehrten aber, daß auch in diesen Elementen chemische Fähigkeiten schlummern, die durchaus denen des Kohlenstoffes gleichen. Nur bedürfen sie zu ihrer Erweckung besonderer experimenteller Maßnahmen. Da gibt es ebenfalls flüchtige Verbindungen in beträchtlicher Zahl: Wasserstoffverbindungen, deren Formeln beim Silicium den Kohlenwasserstoffen entsprechen (SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} , Si_5H_{12} usw.), beim Bor zum Teil höchst seltsam sind (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$); Stoffe, in denen neben Wasserstoff auch Sauerstoff und Stickstoff auftreten (SiH_2O , $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$). Es besteht auch ausgesprochene

Neigung zur Bildung von Silicium- und Bor-Ketten.

Doch, im Gegensatz zur Kohlenstoffchemie, übertrifft beim Silicium und Bor die Affinität zum Sauerstoff diejenige zum Wasserstoff, wieder in Übereinstimmung mit der Stellung der beiden Elemente im natürlichen System. Alle erwähnten Verbindungen werden durch Wasser in Kieselsäure oder Borsäure verwandelt; viele von ihnen entzünden sich, sobald sie mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen. So bleibt jene der Kohlenstoffchemie ähnliche Verbindungswelt ein künstliches Werk des Laboratoriums; in der Natur

können Silicium und Bor nur in der starren Form ihrer Säuren und der Silikate und Borate auftreten.

Ein *grundsätzlicher* Unterschied zwischen den chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffes und denen anderer Elemente besteht also nicht, sondern nur eine größenmäßige Verschiedenheit. Die Fähigkeiten, die bei den Nachbar-elementen andeutungsweise und unausgeglichen auftreten, sind beim Kohlenstoff zu äußerster Höhe und zu vollendetstem Gleichmaße gesteigert. Dies entspricht durchaus der Stellung des Kohlenstoffes im natürlichen System, in dem er einen bevorzugten Platz einnimmt. Gerade in der Mitte der ersten Reihe stehend, ist er mit gleichen Affinitäten zu den negativen Elementen, wie dem Sauerstoff, und zu den positiven Elementen, wie dem Wasserstoff, begabt. Die Ebenmäßigkeit seiner chemischen Fähigkeiten kommt z. B. zu deutlichem Ausdruck in der Beständigkeit der Zwischenstufen zwischen seinem höchsten Oxydationsprodukte (CO_2) und seinem höchsten Reduktionsprodukte (CH_4):

Kohlensäure \rightarrow Ameisensäure \rightarrow Formaldehyd \rightarrow Methylalkohol \rightarrow Methan.

Alle diese Stoffe spielen in der Natur eine Rolle. Im dauernden Wechsel von Oxydation und Reduktion, von Assoziation und Dissoziation (im allgemeinsten Sinne), von Aufnahme und Abgabe von Wasser erfolgen Aufbau und Abbau der Riesenschar organischer Verbindungen in der organisierten Welt. Die immer wieder auftretende Kohlensäure dringt infolge ihrer Gasnatur überall hin und stellt den Pflanzen das Material zur Verfügung, aus dem sie unter der Einwirkung des Lichtes und unter Zuhilfenahme des ebenfalls allgegenwärtigen Wassers ihre Kohlenstoffverbindungen bilden.

Reichen aber die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffes (und der anderen die organisierte Welt aufbauenden Elemente) aus, um mit ihnen allein das Leben mit der Fülle seiner Rätsel, der Fortpflanzung, der Vererbung, der Sinnesempfindungen, der geistigen und seelischen Vorgänge, zu erklären?

Noch vor wenigen Jahren hätte wohl kein Chemiker gewagt, diese Frage zu bejahen. Wenn auch die Kohlenstoffchemie an Stoffen und Reaktionen überreich ist, so erkannte man doch zu deutlich ihre Grenzen.

Heute sehen wir die Dinge dank den Fortschritten der Atomforschung wesentlich anders. Man weiß jetzt, daß die Atome und Moleküle nicht die starren, unveränderlichen Gebilde sind, als die man sie früher betrachtete und als die sie in den chemischen Symbolen und Formeln erscheinen. Hier soll nicht die Rede sein vom Übergang eines Atomes in ein anderes, von der mit Zertrümmerung des Atomkernes verbundenen Elementumwandlung, sondern von der weniger tief greifenden Veränderung, welche die Elektronenhüllen der Atome und Moleküle unter dem Einflusse benachbarter Moleküle oder von Energieeinwirkungen (z. B.

Belichtung) erfahren und die in Verschiebungen der Elektronenbahnen, in Verzerrungen der Elektronenhüllen, in vorübergehender Abspaltung von Elektronen (Ionenbildung; Auftreten elektrischer Ladungen) zum Ausdruck kommt. Daß der Elektronenbezirk des Moleküls durch die erwähnten Einflüsse Veränderungen erleidet, kann nicht erstaunen, wenn man auf dem Boden der RUTHERFORD-BOHRschen Atomtheorie steht und sich an die Verhältnisse in dem so oft mit dem Atomsystem verglichenen Sonnensystem erinnert, an die gegenseitige Beeinflussung der Planetenbahnen. Aber auch gewichtige theoretische Erwägungen und sichere experimentelle Feststellungen haben zu dem Schlusse geführt, daß die Elektronenhüllen empfindliche, leicht zu beeinflussende Gebilde sind.

Zwei Moleküle eines Stoffes, deren Elektronensysteme verschiedenen Einflüssen unterliegen und sich daher voneinander unterscheiden, sind zwar im alten Sinne chemisch gleich und nur mit einer und derselben Formel wiederzugeben; in Wirklichkeit jedoch müssen sie voneinander in ihrem chemischen Verhalten mehr oder weniger abweichen. Es erscheint hier der Begriff „elektronen-isomerer“ Moleküle (SWINNE), das sind Moleküle, die in der Anordnung der Atome übereinstimmen, aber in ihren Elektronensystemen Unterschiede aufweisen. Der Chemie erschließt sich damit ein neues fruchtbares, doch schwieriges Arbeitsgebiet. Was sie bisher, mit dem einfachen Glauben an die Unveränderlichkeit der Moleküle, geleistet hat, wird nur die Vorarbeit für die größeren Aufgaben der Zukunft bilden. Zumal in der organischen Chemie läßt die, wenn man so sagen darf, Feinernigkeit des Kohlenstoffatoms und seiner Verbindungen zahllose Möglichkeiten der Elektronenbeeinflussung und -abspaltung erwarten.

Durch diese Erkenntnis gewinnt die Chemie ungeheuer an Reichtum und Vielseitigkeit. Die Vorstellung, daß ein und dasselbe Molekül durch äußere Einflüsse in seiner Reaktionsfähigkeit geändert werden kann, ohne daß es im alten größeren Sinne „chemisch“ verändert würde, wirft Licht auf vieles bis jetzt Dunkle. Wir denken dabei an die „Aktivierung“ der Moleküle, die eine theoretische Deutung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt, an die Wirkung der Katalysatoren, an die eigentümlichen Verhältnisse bei Substitutionsreaktionen, an die wechselnden, „fließenden“ Formeln, die man manchen Stoffen, z. B. dem Benzol oder Naphthalin, beilegen mußte, um ihr chemisches Verhalten zu begreifen.

Worauf es uns hier vor allem ankommt, ist die Bedeutung, die diese Elektronenvorgänge und die durch sie ermöglichte Entstehung elektrischer Ladungen und besonders reaktionslustiger („aktivierter“) Moleküle für die organisierte Natur und das Leben haben müssen. Sie erschließen unserem Verständnis Erscheinungen, die dem Chemiker unbegreiflich blieben, solange er sie nur mit seinen gewöhnlichen Reaktionsvorstellungen und -gleichungen zu erfassen suchte: Die Entstehung

elektrischer Ströme im Körper und die Erregung der Nerven, die Vorgänge des Sehens und des Riechens, um nur einige Beispiele zu nennen. Der Chemiker braucht nicht länger nach „chemischen“ Veränderungen zu suchen, die unser Auge beim Sehen vom Lichte erfährt, da sich das Sehen durch Elektronenreaktionen in einer der Naturwissenschaften heute durchaus vertrauten Weise erklären läßt. Daß das Auftreten und die Verschiebung elektrischer Ladungen in unserem eigenen Körper starke subjektive Empfindungen auslösen können und müssen, als Licht, als Geruch, als Schmerz, als „seelisches“ Gefühl, ist leicht zu verstehen. Es öffnen sich weite Ausblicke. Hier ist die „Lebenskraft“, doch ihres Geheimnisses beraubt und unserem Begreifen genähert.

Angesichts dieser Erweiterung und Verfeinerung der chemischen Möglichkeiten durch die Elektronenreaktionen braucht sich die Chemie heute nicht zu scheuen, eine rein chemische Deutung des Lebens ins Auge zu fassen. Vom chemischen Standpunkte betrachtet, dürfte kein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Leben der organisierten Welt und demjenigen der „anorganischen“ Natur bestehen. Nur ist jenes ungleich wechsellvoller, formenreicher, reaktionsgeschwinder, dank den außerordentlichen chemischen Fähigkeiten, die der Kohlenstoff und seine Elementgenossen Sauerstoff, Wasserstoff usw. unter den zur Zeit auf der Erde herrschenden Reaktionsbedingungen entfalten.

Nicht immer spielte der Kohlenstoff diese hervorragende Rolle. In der Vorzeit, als die Erde noch heißer war, mußte er sich damit bescheiden, in Form einfacher „anorganischer“ Verbindungen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan u. dgl., aufzutreten, wie noch heute in der Sonnenatmosphäre oder in den vulkanischen Gasen. Nachdem mit sinkender Temperatur eine feste Kruste das

reduzierende, sauerstoffbindende Magma von der Atmosphäre geschieden hatte und die Abkühlung auf der Erdoberfläche weit genug fortgeschritten war, begann unter der aktivierenden Einwirkung des Sonnenlichtes die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd und verwickelteren Kohlenstoffverbindungen, wie sie von BALY kürzlich auch im Laboratorium beobachtet worden ist. Einfachstes „Leben“, wie man annimmt, in Gestalt von Wasseralggen erschien. In der Atmosphäre trat Sauerstoff auf. Und je stärker die Umstände organische Reaktionen begünstigten und sich die Zahl der Kohlenstoffverbindungen mehrte, wurde das chemische Geschehen beweglicher, verschlungener, seine äußeren Erscheinungsformen vielseitiger und verwickelter; man weiß ja, daß auch chemisch ganz einfache anorganische Stoffe unter der Einwirkung ihrer Umgebung die merkwürdigsten Formen annehmen können, wie z. B. kürzlich von KOHLSCHÜTTER und EGG gezeigt wurde („Über somatoide Bildungsformen“, *Helvetica chim. acta* 8, 457. 1925). Die Welt der Kohlenstoffverbindungen baute sich mehr und mehr aus: zur höheren Pflanze, zum Tier, zum Menschen.

Dieser chemische Triumphzug des Kohlenstoffes ist an enge Voraussetzungen gebunden, was Temperatur und chemische Umwelt betrifft. Schon heute gebieten ihm ja klimatische Verhältnisse an vielen Stellen der Erde Halt. Größenmäßig hat er seinen Höhepunkt bereits überschritten. Er wird mit fortschreitender Abkühlung der Erde und mit dem Verschwinden des Wassers einst wieder ein Ende nehmen. Das unruhige organische Leben muß die Erde dann wieder dem gemächlichen anorganischen überlassen, das wir Menschen kaum als Leben empfinden, weil wir, selbst Kinder des Kohlenstoffes, hinsichtlich der Mannigfaltigkeit und der Schnelligkeit chemischen Geschehens so verwöhnt sind.

Über kristallisierte Acetylcellulose.

VON KURT HESS und GUIDO SCHULTZE, Berlin-Dahlem.

Eine Vorstellung über einen *kristallinen* Aufbau der Cellulosefaser hat zuerst C. v. NÄGELI (1) entwickelt und mit dem Hinweis auf ihre optische Doppelbrechung begründet. Die NÄGELISCHE Vorstellung ist durch eingehende Untersuchungen von HERMANN AMBRONN vertieft und zu der heute anerkannten Auffassung erweitert worden, nach der die Cellulosefaser aus anisotropen stäbchenförmigen Elementen besteht, die mit ihren Längsachsen in Richtung der Faserachse angeordnet sind (2). Diese Auffassung ist dann bekanntlich in neuester Zeit durch Röntgenuntersuchungen weitgehend bestätigt worden, die stäbchenförmigen Elemente werden heute meist als Cellulosekryställchen angesprochen (3).

Die Untersuchungen, aus denen die Krystallnatur der Cellulose gefolgert worden ist, beziehen sich auf natürlich gewachsene Fasern, auf gefällte Cellulosepräparate aus kolloiden Lösungen ver-

schiedener Art, sowie auf Kunstfasern, die während der Fällung dieser Lösungen geformt worden sind. Alle diese Präparate verhalten sich in bezug auf Doppelbrechung und Röntgendiagramm ähnlich (4).

Es erhebt sich nun die Frage, ob die durch Vermittlung der optischen Feinmethoden zu folgernde Regelmäßigkeit der molekularen Anordnung dieser Präparate auf ein spontanes Krystallisationsvermögen der Cellulose zurückzuführen ist oder ob hierfür gewisse natürliche Wachstumsregelmäßigkeiten beim Aufbau der Zellwände maßgebend sind (5). Infolge der kolloid-permutoiden Natur der Cellulose (6) ist denkbar, daß eine derartige Formregelmäßigkeit auch beim Umfällen aus kolloiden Lösungen bis zu einem gewissen Grade erhalten bleibt. Doppelbrechung und Röntgendiagramm von Cellulosepräparaten, die aus kolloiden Lösungen ausgefällt — auch dann, wenn sie unter Vermeidung mechanischer Ein-

wirkung untersucht waren (7) —, schließen daher noch *nicht* den Beweis spontaner Krystallisationsfähigkeit ein.

Im folgenden wird bewiesen, daß Acetate chemisch intakter Cellulose spontan aus Lösungen in großen, sehr gut ausgebildeten Formen kristallisieren können.

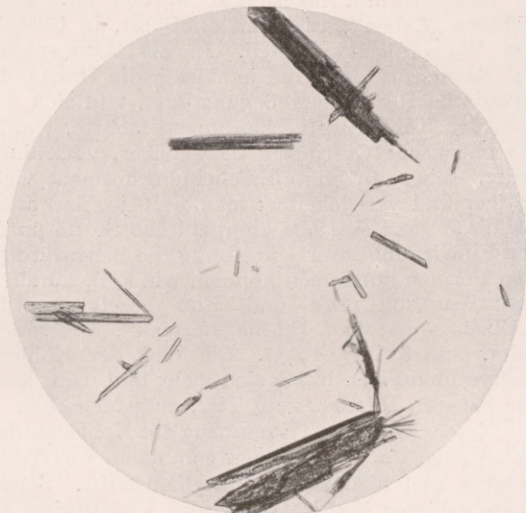


Fig. 1. Triacetylcellulose aus Tetrachloräthan, nadel-förmige Aggregate.

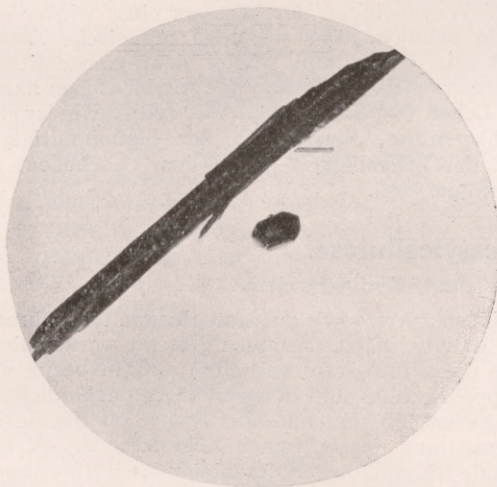


Fig. 2. Triacetylcellulose aus Tetrachloräthan, lang-gestreckte nadel-förmige Aggregation.

Werden verdünnte Lösungen reiner Triacetylcellulose in Tetrachloräthan sich selbst überlassen, so scheiden sich im Laufe der Zeit deutliche Krystalle von Triacetylcellulose ab [Fig. 1 und 2¹⁾].

¹⁾ Die Vergrößerung der Krystallaufnahmen ist für Fig. 1—5 1:76, für Fig. 6 1:288 und für Fig. 8 1:142; Bei der Wiedergabe der Abbildungen in unserer Mitteilung in *LIEBIGS Annalen* 444, S. 284 (1925) ist infolge der Verkleinerung bei der Reproduktion

Diese können unter Umständen erhebliche Größe annehmen; so haben wir gelegentlich Nadeln von mehreren Zentimetern Länge bekommen. Während diese Krystalle exakte Winkelmessungen nur schwer zulassen, haben wir unlängst die Bedingungen gefunden, unter denen sehr regelmäßig

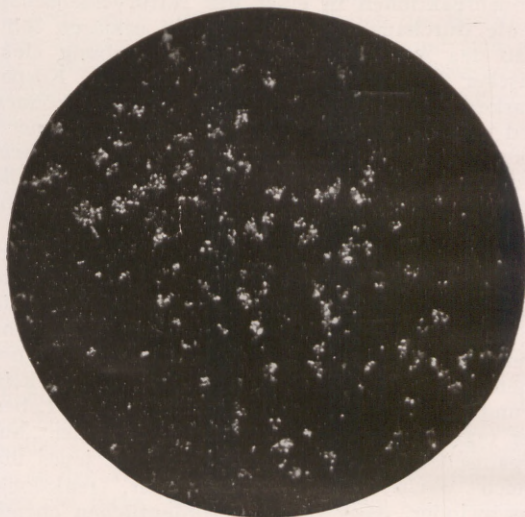


Fig. 3. Triacetylcellulose aus Tetrachloräthan (Keimbildung).

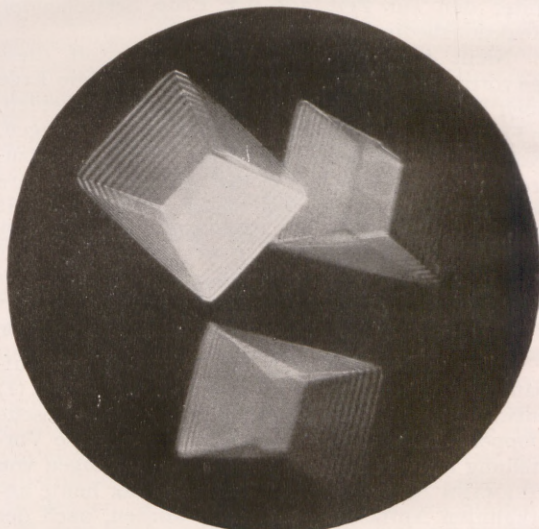


Fig. 4. Ausgewachsene Krystalle von Triacetylcellulose aus Tetrachloräthan. Aufnahme unter dem Polarisationsmikroskop. Vergrößerung 1:76.

ausgebildete Formen erhalten werden. Läßt man verdünnte Lösungen reiner Triacetylcellulose in Tetrachloräthan unter geeigneten Bedingungen sehr langsam bei Raumtemperatur in geschlossenen und von trockener Luft langsam durchströmten Gehäusen das Vergrößerungsverhältnis nicht richtig angeben. Die Vergrößerung ist hier nur halb so groß, als angegeben ist.

sen abdunsten, so scheiden sich im Laufe mehrerer Wochen und Monate außerordentlich regelmäßige Krystallformen ab. Fig. 3 zeigt die Bildung von doppelbrechenden Keimen, die sich etwa nach $\frac{1}{4}$ Jahr in der Lösung gebildet haben. Fig. 4 zeigt die Ausbildung dieser Keime zu makroskopischen Krystallen etwa nach Jahresfrist. Neben diesen regelmäßigen Krystallen waren Verwachsungen kaum vorhanden. Fig. 5 zeigt eine der nur seltenen Verwachsungen unserer Krystallisation. Sind erst einmal größere Krystalle entstanden, so führen weitere Krystallisationsversuche oft in viel kürzerer Zeit zur Abscheidung großer Krystalle. Diese sind dann allerdings nicht so regelmäßig ausgebildet.

Behandelt man Triacetylcellulose unter bestimmten Umständen mit einer Mischung von Schwefelsäure-Essigsäure, so verliert das Triacetat Essigsäure, es wird zu einem minderacetylierten Celluloseacetat verseift. Derartige Präparate nähern sich in ihrem Acetylgehalt dem eines Cellulosediacetates. Einige Procente Essigsäure über der Theorie für Cellulosediacetat zeigen an, daß diese Präparate auch noch etwas unverseiftes Cellulose-triacetat enthalten. Derartige Präparate haben gegenüber dem Triacetat erheblich veränderte Löslichkeiten. Die Auswahl an Lösungsmitteln und damit die Krystallisationsmöglichkeit ist hier wesentlich größer als bei dem Triacetat. Wir haben nun gefunden, daß auch derartige Präparate, sofern sie von Verunreinigungen frei sind, gut krystallisieren. Sie scheiden sich beim langsamen Abkühlen aus Essigester, Benzol-Alkohol u. a. in langen dünnen Nadeln aus (vgl. Fig. 6).

Diese Krystallisationsfähigkeit von Celluloseacetaten kann für die Beurteilung der Cellulose selbst herangezogen werden, wenn nachgewiesen ist, daß diese Acetate tatsächlich chemisch unangegriffener Cellulose entsprechen. Lange Zeit wurde von dem besten Kenner der Celluloseacetate H. Osr die Auffassung vertreten, daß alle Acetate der Cellulose nicht mehr chemisch intakter Cellulose entsprechen (8). Durch die Prüfung der Verseifungsprodukte unserer krystallisierten Acetylcellulosen wurde der Nachweis möglich, daß es sich in diesen Acetylcellulosen tatsächlich um Acetate chemisch reiner Cellulose handelt. Wie früher mitgeteilt worden ist (9), zeigen Auflösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak einen hohen Drehwert, der von Kupfer- und Cellulosekonzentration abhängt. Diese Abhängigkeit ist gesetzmäßig und erlaubt eine exakte chemische Charakterisierung von Cellulosepräparaten¹⁾ (10). Fig. 7 gibt eine Kurvenschar von Drehwerten des Verseifungsproduktes krystallisierter Diacetylcellulose wieder. Die beobachteten Drehwerte und der Verlauf der Kurven fallen *vollkommen* mit denen reiner Faser-cellulose zusammen. Dies beweist, daß unsere krystallisierten Acetate chemisch intakter Cellulose entsprechen.

¹⁾ Eine exakte chemische Charakterisierung von Cellulose ist bisher *nur* mit Hilfe dieses Drehwertverfahrens möglich.

Wir kommen also zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß sich Cellulose in Form ihrer Acetate aus Lösungen spontan in einwandfrei erkennbaren großen Krystallformen abscheiden kann.

Hierdurch erfährt die aus Doppelbrechung und Röntgendiagrammen gefolgerte Anschauung, nach



Fig. 5. Triacetylcellulose aus Tetrachloräthan; Krystallausbildung verwachsen.



Fig. 6. Cellulosediacetat aus Benzol-Alkohol.

der Faser-cellulose und unter Formerhaltung veresterte Faser-cellulose aus in Richtung der Faserrichtung orientierten anisotropen Kryställchen besteht, die Möglichkeit weiterer Vertiefung.

Entsprechen im besonderen die von uns gewonnenen makrokrystallinen Formen von Acetylcellulosen den angenommenen Kryställchen im Faserverbande acetylierter Cellulosen?

A. MÖHRING (11) hat beobachtet, daß die in

Richtung der Faserachse positive Doppelbrechung von Cellulosefasern bei der Acetylierung entsprechend der Aufnahme von Acetyl abnimmt und bei vollständiger Acetylierung der Faser negativ wird. Unsere vorwiegend Diacetat enthaltenden

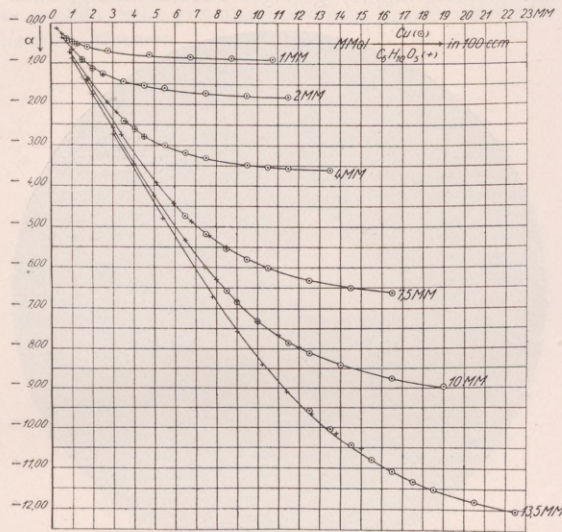


Fig. 7. Drehwertskurven von Cellulose aus kristallisiertem Cellulosediacetat in Kupferamminlösung.

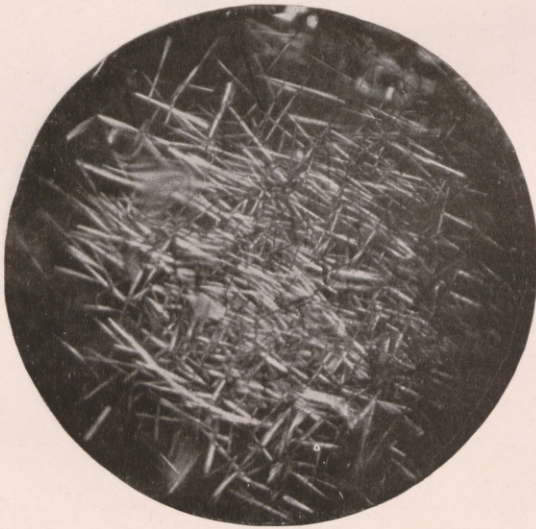


Fig. 8. Krystallisation von Triacetylcellulose nach dem Abdunsten des Tetrachloräthan.

Krystalle zeigen in Richtung ihrer Längsachse negativen Sinn, die Triacetatkrystalle dagegen positiven Sinn der Doppelbrechung (bestimmt an den Formen der Figuren 1 und 2). Man könnte daher wohl zu der Annahme neigen, daß die beobachteten Krystallformen den angenommenen Kryställchen im Faserverbande *nicht* entsprechen.

Hierzu ist indessen noch auf folgende Beobachtungen hinzuweisen.

Wie in einer ausführlichen Arbeit gezeigt wurde (12), ist der makrokrystalline Zustand unserer Präparate an das Lösungsmittel (Quellungsmittel) gebunden. Läßt man die Krystalle an der Luft liegen, so geben sie Lösungsmittel ab und verwittern unter Schrumpfung. Bei den schön ausgebildeten Formen von Triacetat hinterbleibt zunächst eine offenbar amorphe Masse, in der sich aber bald von neuem Krystalle abzuschneiden beginnen, die im Laufe der Zeit mitunter zu gut ausgebildeten Nadeln heranwachsen (vgl. Fig. 8). Diese Nadeln, die dem lösungsmittelfreien Triacetat entsprechen, zeigen nun einen entgegengesetzten, nämlich negativen Sinn der Doppelbrechung, wie die Krystalle, aus denen sie hervorgegangen sind. Es bedarf einer weiteren eingehenden Prüfung, um zu entscheiden, ob etwa diese Krystalle den angenommenen Triacetatkryställchen im Faserverband entsprechen.

Es wird schließlich die Frage sein, ob es gelingt, Cellulose selbst in makrokrystallinen Formen zur Abscheidung zu bringen (13).

Der Nachweis makrokrystalliner Acetylcellulose regt den Vergleich mit anderen Gruppen wichtiger Naturstoffe an, die gelegentlich gern mit der Cellulose gemeinsam betrachtet werden (14): mit Eiweißkörpern und Kautschuksubstanzen. Für Eiweißkörper ist eine spontane Krystallisationsfähigkeit schon lange bekannt (15), ohne daß sie allerdings bisher für wichtige Fragen der Eiweißchemie genügend herangezogen worden wäre. Für eine Kautschukart ist erst vor kurzem von PUMMERER und KOCH (16) spontanes Krystallisationsvermögen nachgewiesen worden.

Hiernach stehen wir der wichtigen Tatsache gegenüber, daß zumal bei höheren Konzentrationen nur kolloide Lösungen gebende und aus diesem Grunde von vielen für hochmolekular angesehene Naturstoffe aus Lösungen in nicht weniger deutlichen Krystallformen abgeschieden werden können, als wir dies für einheitliche, molekular lösliche Körper gewöhnt sind.

Indessen treten für alle drei Gruppen dieser krystallisierten „hochmolekularen“ Stoffe Merkmale hervor, die sie charakteristisch von anderen Krystallen unterscheiden¹⁾. Ihnen gemeinsam ist ein ausgesprochenes Quellungsvermögen und ihnen gemeinsam ist ein anomales Verhalten gegenüber Röntgenlicht-der üblichen Strahlung. Hier sind die Schwärzungstreifen der Diagramme entweder von auffallend geringer Intensität (17), oder die Krystalle geben überhaupt kein Liniendiagramm.

¹⁾ Vgl. hier auch den eigentümlichen Einfluß, den offenbar die Dichte der Krystallverfilzung und die Krystallausbildung auf die Eigenschaften entsprechender *Lösungen* hat. (K. HESS, G. SCHULTZE und E. MESSMER, 17. Mitteilung über Cellulose, Liebigs Ann. d. Chem. 444, 284. 1925.)

gramm (18). Über die Ursache dieses abnormen Verhaltens herrscht noch keine Klarheit (19).

Ich möchte hier auf das offenbar übereinstimmende physikalische Verhalten dieser drei chemisch so verschiedenartigen Körperklassen besonders hingewiesen haben, das, wie ich vermute, in einem allen drei Klassen gemeinsamen Aufbauprinzip begründet ist (20).

Literatur:

1. C. v. NÄGELI, Theorie der Gärung, S. 98. München 1879; vgl. auch R. ZSIGMONDY, Über einige fundamentale Begriffe der Kolloidchemie, Zeitschr. f. physikal. Chem. 98, 17. 1921.
2. HERM. AMBRONN, Kolloid-Zeitschr. 9, 147. 1911; 18, 90, 273. 1916; 20, 173, besonders S. 184. 1917.
3. P. SCHERRER in R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 408. 1920; R. O. HERZOG und W. JANCKE, Berichte d. d. Chem. Ges. 53, 2162. 1920; Naturwissenschaften 12, 955. 1924.
4. Über gewisse Abweichungen vgl. R. O. HERZOG, Naturwissenschaften 12, 956. 1924; I. R. KATZ und H. MARK, Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 105. 1925; K. HESS, Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 316. 1925.
5. Vgl. hierzu I. R. KATZ in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 3, 362. 1924.
6. Vgl. hierzu HESS, Naturwissenschaften 12, 1152. 1924.
7. Also keine Kunstfasern, vgl. HESS, Liebigs Ann. d. Chem. 435, 110. 1923; Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 316. 1925.

8. H. OST, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 993, 997. 1906; 25, 1468. 1912; 32, 67, 89. 1919.
9. HESS und MESSMER, Liebigs Ann. d. Chem. 435, 7. 1923; Kolloid-Zeitschr. 36, 216. 1925; vgl. auch HESS, Naturwissenschaften 12, 1150. 1924.
10. HESS, MESSMER und LJUBITSCH, Liebigs Ann. d. Chem. 444, 287. 1925.
11. A. MÖHRING, Wissenschaft und Industrie 1923; vgl. Faserstoffe und Spinnpflanzen 5, 78. 1923. Vgl. auch HANS AMBRONN, Kolloid-Zeitschr. 13, 200. 1913.
12. HESS, Zeitschr. f. angew. Chem. 37, 999. 1924; HESS, SCHULTZE und MESSMER, Liebigs Ann. d. Chem. 444, 266. 1925.
13. Hierzu E. GILSON, La Cellule 9, 337. 1893; ref. in Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 10, 401. 1893; D. S. JOHNSON, Botan. gaz. 20, 16. 1895; E. G. LOVE, Journ. New York microsc. 10, 70. 1894.
14. HESS, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 248. 1920.
15. Vgl. die Literaturangaben in O. CONHEIM (KESTNER) Chemie der Eiweißkörper, 2. Aufl., S. 160 u. ff. Braunschweig 1904.
16. R. PUMMERER und A. KOCH, Liebigs Ann. d. Chem. 438, 294. 1924.
17. Für den Kautschuk, vgl. R. GROSS, Liebigs Ann. d. Chem. 438, 311. 1924; für krystallisiertes Cellulose-triacetat, vgl. I. R. KATZ in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 4. 1925.
18. Vgl. I. R. KATZ in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 3, 361. 1924.
19. Über Möglichkeiten einer Erklärung, vgl. H. FREUNDLICH, Capillarchemie S. 999. 1922; I. R. KATZ in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 3, 324-325. 1924.
20. HESS, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 248. 1920. Berlin-Dahlem, 30. VII. 1925.

Über die Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens.

VON F. HABER, Berlin-Dahlem.

Diese Mitteilung betrifft anorganische Hydroxyde, die in der Natur wie im Laboratorium eine große Rolle spielen und darum dem Mineralogen und dem Chemiker gleich wichtig sind. Die Arbeit knüpft an eine Untersuchung an, die ich vor 3 Jahren veröffentlicht habe¹⁾ und verwertet Ergebnisse, die Herr J. BOEHM²⁾ zum Teil in Gemeinschaft mit H. NICLASSEN inzwischen im Anschluß an meine erwähnte Arbeit gefunden hat. Die experimentellen Angaben der folgenden Mitteilung stammen von neuen Versuchen, die Herr J. BOEHM auf meine Bitte gemacht hat. Die Röntgenbilder, auf die ich mich hier beziehe, sind in der im Drucke befindlichen BOEHMSchen Veröffentlichung in der Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. reproduziert.

Die Hydroxyde des dreiwertigen Eisens und der Tonerde, von denen hier die Rede ist, werden im Laboratorium im allgemeinen in gallertiger Form durch Fällung der dreiwertigen Salze des Eisens und der Tonerde erhalten und nach einer älteren Nomenklatur im allgemeinen als kolloide

Hydroxyde bezeichnet. Diese Bezeichnung, die sich nach dem äußeren Aussehen richtet und eine Grenze zwischen den gallertigen und den pulvrigen oder sandigen Niederschlägen zieht, ist für die Einsicht in den chemischen und krystallographischen Zustand dieser Gebilde nicht brauchbar. Sie ist zu ersetzen durch eine Unterscheidung zwischen Substanzen, die bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen nach der Methode von DEBYE und SCHERRER Interferenzringe geben und mithin krystallinisch sind und solchen, die keine Interferenzringe geben und entweder im echten Sinne amorph oder so außerordentlich fein krystallisiert sind, daß die Größe der Krystallindividuen nicht mehr genügt, um Interferenzbilder mit Röntgenstrahlen zu geben.

Die ältere und diese neuere Grenzbestimmung fallen bei weitem nicht zusammen. Die meisten hier behandelten Hydroxyde sind vielmehr, ihres gallertigen Charakters ungeachtet, nach den Röntgenaufnahmen krystallisiert.

Lange Zeit hat auf Grund umfangreicher und sorgfältiger Untersuchungen VAN BEMMELENS die Vorstellung bestanden, daß die gallertigen Hydroxyde keine chemischen Hydrate darstellen, sondern Oxyde mit Adsorptionswasser. Diese Vorstellung, gegen die sich WILLSTÄTTER bereits gewendet

¹⁾ F. HABER, Über amorphe Niederschläge und krystallisierte Sole. Ber. d. dtsh. chem. Ges. 55, 1717. 1922.

²⁾ BÖHM und NICLASSEN, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 132, 1. 1923.

hat, ist mit den BOEHMSchen Beobachtungen völlig unvereinbar und muß verlassen werden.

Es existieren zwei einwandfrei gesicherte, kristallographisch verschiedene Verbindungsreihen des dreiwertigen Aluminiums und Eisens, welche folgende Gestalt haben:

Beim Aluminium¹⁾

γ -Reihe		α -Reihe
Hydrargillit	: $\text{Al}(\text{OH})_3$:	fehlt
Bauxit	: AlO_2H :	Diaspor
γ -Aluminiumoxyd	: Al_2O_3 :	Korund.

Beim Eisen

γ -Reihe		α -Reihe
fehlt	: $\text{Fe}(\text{OH})_3$:	fehlt
Rubinglimmer	: FeO_2H :	Goethit
γ -Eisenoxyd	: Fe_2O_3 :	Eisenglanz.

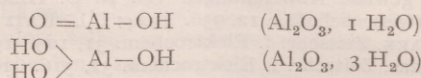
Die hier aufgeführten Formen sind sämtlich durch die *chemische Zusammensetzung* und durch *kristallographische Merkmale* wohl definiert. Die chemische Zusammensetzung wird durch Analyse nach der Trocknung zum konstanten Gewicht, die kristallographische Definition durch gut ausgebildete Röntgendiagramme der zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparate geliefert. Die Reihen enthalten alle natürlichen Substanzen dieser Gruppe, die uns in dem Mineralreich begegnen, und darüber hinaus die γ -Oxyde, die in der Natur bisher nicht aufgefunden worden sind. Die Synthese im Laboratorium hat bisher nicht alle Glieder dieser Reihen geliefert. Es fehlen Darstellungsmethoden für den Rubinglimmer, und es sind für den Diaspor nur präparative Angaben aus älterer Zeit bekannt, die eine Nachprüfung unter Benutzung von Röntgendiagrammen erfordern, mangels deren man früher über die kristallographische Beschaffenheit eines mikrokristallinen synthetischen Erzeugnisses nicht leicht die volle Sicherheit gewinnen konnte. Auf der anderen Seite liefert die Synthese *amorphe* Hydroxydformen, über welche ich im Fortgange dieser Mitteilung einige Worte äußern möchte²⁾.

¹⁾ Der Streit um die Hydratisierungsstufe der Tonerde im Bauxit, den die einen als Al_2O_3 , H_2O und die anderen als AlO_2H , $2\text{H}_2\text{O}$ betrachtet haben, und die Frage, ob er einen Kristallbau hat oder ob beobachtete Röntgeninterferenzen von anderen verunreinigenden Bestandteilen des Präparates herrühren, ist m. E. durch die synthetische Darstellung der reinen Verbindung, ihre Röntgenaufnahme und deren Vergleich mit dem Röntgenbilde des natürlichen Minerals nunmehr im Sinne der in der Tabelle vorgenommenen Einordnung erledigt. Der Bauxit ist das wichtigste Hydroxyd des Aluminiums, und seine eindeutige Kennzeichnung durch J. BÖHM verdient besondere Hervorhebung.

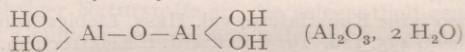
²⁾ Herr J. BOEHM ist gelegentlich bei heiß mit NH_3 aus Aluminiumchloridlösung gefällter Tonerde nach halbjähriger Aufbewahrung unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einer weiteren kristallisierten von zweifach normaler HCl in der Kälte schwer angreifbaren Form begegnet, die vielleicht noch nicht als genügend gekennzeichnet anzusehen ist. Man wird aber nach der

Bei diesen Reihen sind nun, wie es mir scheint, 3 Dinge merkwürdig und bedeutsam.

Der erste Punkt ist, daß alle *krystallisierten Formen* Zusammensetzungen aufweisen, die mit einem Atom Aluminium bzw. Eisen in der Konstitutionsformel geschrieben werden können, wie dies in den beiden eben angegebenen Zusammenstellungen geschehen ist. Dagegen fehlt es bisher an kristallisierten Formen, die nach ihrer Zusammensetzung notwendig 2 oder mehr Atome des Metalls im Molekül besitzen müssen. Ich schließe daraus, daß die aufgefundenen kristallisierten Verbindungen tatsächlich Monometallhydroxyde sind und daß Monometallhydroxyde vor Polymetallhydroxyden dieser Gruppe durch ein ihrem einfachen Aufbau entsprechendes größeres Kristallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Ich lege dabei besonders Gewicht darauf, daß von den 3 Verbindungen Al_2O_3 , $1\text{H}_2\text{O}$ sowie Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ und Al_2O_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ die erste und die dritte Monometallhydroxyde der Konstitution



sind, während die zweite, bisher nicht in kristallisierter Form beobachtete Hydratform nur ein Polymetallhydroxyd, also etwa



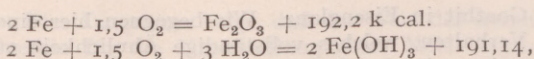
darstellen kann, wenn man in allen 3 Fällen, die einfachste konstitutive Formel aufstellt.

Der zweite Punkt von Gewicht scheint mir darin gelegen, daß in den tabellarischen Zusammenstellungen die dem Hydrargillit entsprechende Form beim Eisen fehlt. Hierfür ist ein einfacher thermodynamischer Grund anzuführen, der von dem Unterschiede der Hydratisierungswärme der Tonerde und des Eisenoxydes her stammt.

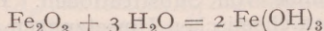
Beim Eisenoxyd finden sich die Angaben¹⁾

gefundenen Zusammensetzung (gef. 33,3% Wasser, $\text{Al}(\text{OH})_3 = 34,6\%$ Wasser) und wegen ihres vom Hydrargillit durchaus verschiedenen Röntgendiagramms das Präparat mit Wahrscheinlichkeit als ein Isomeres des Hydrargillits ansehen. Auch läßt sich von ihm mit Bestimmtheit behaupten, daß es zur γ -Reihe und nicht zur α -Reihe gehört, wie in einer folgenden Anmerkung erläutert wird.

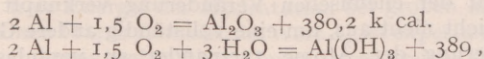
¹⁾ Gegen diese aus dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommenen thermochemischen Daten lassen sich sehr starke Einwände erheben. Denn was in diesen thermochemischen Gleichungen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ bezeichnet ist, stellt genau betrachtet nichts dar als Niederschläge aus den entsprechenden Salzlösungen, ohne daß die Hydratisierungsstufe der Fällung und ihre Zustandsenergie (Gesamtenergie der Oberfläche infolge feiner Verteilung, amorpher oder mikrokristalliner Zustand) bestimmt festgelegt wären. Bei dieser Sachlage erscheint es zwecklos, auf eine nähere Diskussion der Zahlen einzugehen und selbst die große Differenz von THOMSEN einerseits, RICHARDS u. BURGESS andererseits, deren Würdigung den Unterschied in der Hydratisierungswärme von Fe_2O_3 und Al_2O_3 noch größer erscheinen läßt, mag dahinstehen, bis eine



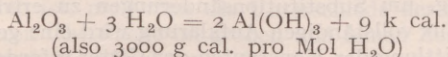
woraus jedenfalls zu entnehmen ist, daß die Wärmetönung für



sehr wenig von Null verschieden ist. Beim Aluminium hingegen lauten die Angaben



woraus auf eine ungefähre Wärmetönung



zu schließen ist. Die Ableitung der Beständigkeitsgebiete für die Einzelstoffe Fe(OH)₃ und Al(OH)₃ aus diesen Werten für die Wärmetönung ist nicht möglich. Dazu bedürfte es einer Kenntnis der spezifischen Wärme der festen Reaktionsteilnehmer und ihrer Änderung mit der Temperatur. Bei der großen Ähnlichkeit der Verbindungen Al(OH)₃ und Fe(OH)₃ aber kann man auf die Beziehungen der Beständigkeitsgebiete beider einen Schluß ziehen. Man wird nämlich als glaubhafte Näherungsannahme die Vorstellung gelten lassen, daß diese unbekannteren spezifischen Wärmen und ihr Temperaturgang einander praktisch gleich sind. Integrieren wir die Differentialgleichungen für den Zusammenhang von Dissoziationsdruck und Temperatur im Gebiete kleiner Dissoziationsdrucke

$$\frac{d \ln p[\text{H}_2\text{O}]}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2}$$

einmal für den Fall des Eisens und ein andermal für den der Tonerde und subtrahieren den zweiten Ausdruck vom ersten, so erhalten wir, da alle von der spez. Wärme herrührenden Glieder nach Voraussetzung und die chemischen Konstanten wegen der Gleichheit der Gasphase in beiden Fällen sich herausheben, für gewöhnliche Temperatur

$$\log \frac{p[\text{H}_2\text{O}](\text{Fe})}{p[\text{H}_2\text{O}](\text{Al})} = \frac{3000}{4,57 T} - \frac{3000}{1340}$$

Auf der linken Seite steht im Zähler der Dissoziationsdruck des unbekannteren, dem Hydrargillit entsprechenden Eisenhydroxydes, im Nenner der Dissoziationsdruck des Hydrargillits, beide Male verstanden für den Übergang der Verbindung in das zugehörige wasserfreie Oxyd und flüssiges Wasser. Man sieht daraus sofort, daß der Disso-

thermochemische Untersuchung mit Berücksichtigung der hier erläuterten Gesichtspunkte vorliegt. Inzwischen behandle ich die Sache in diesem Abschnitt so, als ob die thermochemischen Daten und die Hydroxyde Fe(OH)₃ und Al(OH)₃ unter den Bedingungen der Messung zu Recht beständen und dies darum, weil nach meiner Meinung durchaus wahrscheinlich ist, daß eine exakte Bearbeitung für die Hydratisierungswärme analoger Eisen- und Aluminiumhydroxyde Unterschiede vom gleichen Vorzeichen und der gleichen Größenordnung liefern wird, wie oben im Texte angenommen.

ziationsdruck für die Eisenverbindung bei gewöhnlicher Temperatur 225 mal größer als bei der Aluminiumverbindung herauskommt. Mag dieses Ergebnis durch die Ungenauigkeit der Wärmetönung und der bei der Rechnung zugrunde gelegten Näherungsannahmen in seiner Exaktheit leiden, so wird es doch unzweideutig dartun, daß der Unterschied in der Wärmetönung eine erhebliche Unbeständigkeit der Eisenverbindung gegenüber dem Hydrargillit erwarten läßt.

Diese Betrachtung ist für den Fall des Überganges der Trihydrate in die Oxyde angestellt. Man wird nicht zweifeln, daß sie auch auf den Übergang der Trihydrate in die Monohydrate und der Monohydrate in die Oxyde anwendbar ist, wenn man die folgende kleine Tabelle von Beobachtungsdaten studiert, deren Resultate beim Erhitzen der Präparate in einem Luftstrom gewonnen wurden, der einen Partialdruck von 10 mm Wasserdampf aufwies. Dabei wurde die Temperatur stets für 1/2 Stunde unverändert gehalten, dann das Präparat auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, seine Gewichtsänderung ermittelt und das Verfahren bei höherer Temperatur wiederholt. So wurde fortgefahren, bis ein deutlicher, ganze Prozente betragender Gewichtsverlust während der halbstündigen Erhitzungszeit wahrgenommen wurde. Die in die Tabelle aufgenommene Temperatur wurde dann interpoliert. Die Einengung der Temperaturgrenzen ist bisher nicht so weit getrieben worden, wie es möglich ist, und die mitgeteilten Temperaturen mögen sich bei weiterer Untersuchung darum verschieben. Die benutzten groben Temperatursprünge aber genügen, um den aus der Tabelle entgegenspringenden Schluß zu begründen, daß die γ -Reihe bei beiden Metallen stets die un-stabilere ist.

Tabelle der		
Temperaturen merklichen Wasserverlustes:		
Aluminiumreihe		
Hydrargillit	200°	—
Synthet. Bauxit	300°	Diaspor 420°
Eisenreihe		
Rubinglimmer	240°	Goethit 290°

Hydrargillit¹⁾ geht nach dem Ergebnis der Röntgenaufnahme beim Erhitzen zunächst in Bauxit und dieser dann weiter in γ -Al₂O₃ über. Der dem Bauxit entsprechende Rubinglimmer liefert γ -Fe₂O₃. Diaspor und Goethit, die untereinander isomorph sind, liefern die entsprechenden α -Oxyde.

Es ergibt sich aus der vorstehenden Tabelle zunächst, daß beim Aluminium das Monohydrat erst bei höherer Temperatur Wasser verliert als das Trihydrat, woraus zu schließen ist, daß bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur dem Gleichgewicht des Trihydrates mit dem Monohydrat und

¹⁾ Die zuvor anmerkungsweise erwähnte isomere Form gibt beim völligen Entwässern auch γ -Al₂O₃ und schließt mithin nicht die Lücke der α -Reihe, sondern bildet eine Verzweigung der γ -Reihe.

dampförmigen Wasser ein höherer Dampfdruck p_b zukommt als dem Gleichgewichte des Wasserdampfes mit Monohydrat und Oxyd. Bezeichnen wir diesen zweiten Gleichgewichtsdampfdruck mit p_o , so gilt nach einer vor langer Zeit von WILHELM OSTWALD angegebenen Beziehung

$$p_a^3 = p_b^2 \cdot p_o$$

Hierbei ist p_a der Gleichgewichtsdampfdruck für den unmittelbaren Übergang des Trihydrates in das Oxyd. Dieser Dampfdruck, der notwendig zwischen die beiden anderen Werte fällt, liegt also nach dem Vorgesagten unter dem Werte für die Bildung des Monohydrates aus dem Trihydrat und über dem Werte für die Entwässerung des Monohydrates. Nun hat Herr J. BOEHM in der Gruppe der Eisenhydrate in alten Eisensolen, die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt und jahrelang aufbewahrt waren, schöne Goethitkrystalle, aber keine krystallisierte Verbindung $Fe(OH)_3$ gefunden. Daraus vermute¹⁾ ich, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur der Gleichgewichtsdampfdruck für den Übergang des Eisenoxydtrihydrates in Eisenoxydmonohydrat den isothermen Dampfdruck reinen Wassers überschreitet. Wenn dies zutrifft, so versteht sich leicht, daß man dem krystallisierten Eisenoxydtrihydrat weder in der Natur begegnet, noch es bisher im Laboratorium angetroffen hat. Denn man müßte unterhalb der gewöhnlichen Temperatur sehr lange Zeiten warten, um die krystallisierte Verbindung zu erhalten.

Der dritte Hauptpunkt, auf den Gewicht fällt, ist die von Herrn BÖHM entdeckte Stabilität der Krystallanordnung bei den Umwandlungen, die innerhalb der einzelnen Reihe stattfinden. Schon aus den Angaben über die Entwässerung unter 10 mm Druck geht hervor, daß beim schrittweisen Wasserverlust, der vom Hydrargillit über den Bauxit zum γ -Aluminiumoxyd führt, kein Übergang aus der γ -Reihe in die α -Reihe stattfindet. Beide Reihen sind gittermäßig in sich gleichartig und jede Reihe von der anderen zugleich durchaus verschieden. Daß die γ -Reihe beim Aluminium wie beim Eisen die unbeständigere ist, erkennt man darin, daß sich die γ -Oxyde beider Metalle durch Erhitzen in die α -Oxyde verwandeln. Beim Aluminium erfolgt diese Umwandlung leicht beim Erhitzen auf Gelbglut; beim Eisen bei der (willkürlich gewählten) Temperatur von 425°. Die Übergänge innerhalb der γ -Reihe ohne Bildung von α -Aluminiumverbindungen verlaufen besonders gut und bequem im Autoklaven bei Gegenwart flüssigen Wassers in der Nähe von 200°. Dabei entwässert sich Hydrargillit zu gallertigem, aber nach Ausweis des Röntgenbildes gut krystallisiertem Bauxit, während γ -Aluminiumoxyd sich zu Bauxit hydratisiert. Völlig analog ist die Stabilität des γ -Charakters bei der Entwässerung des Rubinglimers zu γ -Eisenoxyd und diejenigen der α -Formen beim Übergang von Diaspor in Korund und von

¹⁾ Ein sicherer Schluß läßt sich nicht ziehen, weil eine außerordentliche Langsamkeit des Umwandlungsvorganges vorgestellt werden kann.

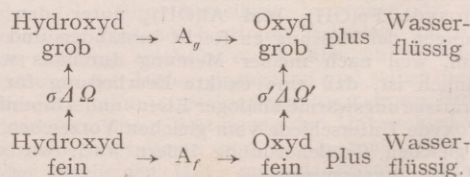
Goethit in Eisenglanz. Wir begegnen hier einem Verhalten, welches vollständige Ähnlichkeit aufweist mit der Erhaltung des Verbindungstypus in der organischen Chemie, z. B. in der Benzolreihe bei Vornahme von Substitutionen. Hier erhält sich bei den chemischen Umsetzungen der Gitteraufbau, dort der aromatische Charakter, und zwar aus demselben Grunde. Die Energieänderung, die mit der chemischen Veränderung verknüpft ist, reicht nicht aus, um eine vollständig andere Gruppierung der Atome zueinander zu veranlassen. Wie dort der Benzolring, so ist hier das Gitter „fest“ genug, um Substitutionsänderungen zu ertragen.

Zur vollständigen Aufklärung wird eine genaue Ermittlung der Konstanten der Gitter erforderlich sein; vielleicht wird dieselbe auch Auskunft über den vorerst undeutlichen Punkt geben, warum in den α -Reihen die Trihydroxyde fehlen. Denn es könnte sein, daß in den α -Gittern kein Platz für die Unterbringung von 3 Hydroxyden für je ein Metallatom vorhanden ist.

Es ist weiter die Frage kurz zu behandeln, durch welchen Mechanismus die Monometallhydroxyde aus den Lösungen entstehen. Hier sind alle Vorstellungen naturgemäß sehr hypothetischer Natur. Aber es ist nahe gelegen, sich des amphoteren Charakters der Tonerde zu erinnern und die Bauxitbildung so zu erklären, daß im Übergangsbereich von sauren zu alkalischen Lösungen der Säure- und Basischarakter gleichzeitig zur Geltung

kommt und Zwitterionen $+Al_{OH}^{O-}$ durch gleichzeitige Abspaltung eines Hydroxyl- und eines Wasserstoff-Ions auftreten, die unter Ladungsausgleich innerhalb des Moleküls den Bauxitniederschlag liefern. In stark alkalischer Lösung ist die Abspaltung von Hydroxylionen gehemmt, und die freiwillige Ausscheidung des Hydroxyds, die beim Zwartan beobachtet wird, liefert, wie seit alter Zeit bekannt ist, Hydrargillit. Die schlechtere Ausprägung des Säurecharakters beim Eisenhydroxyd ist für die Trihydroxydbildung bei diesem Metall eine weitere Behinderung.

Das ganze Gebiet der Monometallhydroxyde ist nicht reinlich abgegrenzt, weil außerhalb der Gruppe der gallertigen Füllungen mit abnehmender Größe der Individuen die Röntgenbilder unschärfer werden und schließlich verschwinden. Mit dem Kleinerwerden der Krystallindividuen ist zugleich eine Schwierigkeit für die genaue Bestimmung von Zustandsdiagrammen gegeben, die aus dem folgenden Diagramm sofort abzulesen ist, welches vier Werte der freien Energie $A_g, A_f, \sigma \Delta \Omega$ und $\sigma' \Delta \Omega'$ mit vier durch Pfeile verdeutlichten Veränderungen verbindet.



Dies Diagramm zeigt, daß der Wert der freien Energie für die Umwandlung eines Mols Oxydhydrat in Oxyd und flüssiges Wasser (oder ein wasserärmeres Oxydhydrat und flüssiges Wasser) für groben (A_g) und feinen (A_f) Zustand durchaus verschieden sein kann, je nach dem Werte der spez. freien Energie der Oberfläche σ und σ' und der Änderung der molekularen Oberfläche $\Delta\Omega$ bzw. $\Delta\Omega'$. Die freie Energie der Hydratation bei groben kristallinen Präparaten, also der Wert A_g , ist experimentelleindeutig bestimmbar. Um zu wissen, welche Verschiedenheit bei sehr feinteiligen Präparaten zu erwarten ist, muß man die Unterschiede der molekularen Oberfläche im groben und feinen Zustand $\Delta\Omega$ und $\Delta\Omega'$ und die spez. freie Oberflächenenergie, σ und σ' , sowohl für den Ausgangsstoff als für das Endprodukt kennen und berücksichtigen. Ist eines der beteiligten Gebilde amorph, so tritt zu der Änderung der Oberflächenenergie $\sigma\Delta\Omega$ noch der Wert der Ordnungsenergie hinzu, die bei der Umgruppierung der ungeordneten Moleküle zu Kristallkeimen frei wird. Diese gewöhnlich als physikalisch bezeichneten Energieänderungen können bei Verbindungen der hier behandelten Klasse von ähnlicher Größe wie der Wert A_g sein, den wir als die Änderung der chemischen Energie beim Umsatz zu bezeichnen pflegen. Damit aber ergibt sich eine eigentümliche Möglichkeit. Es kann nämlich nunmehr vorkommen, daß bei der Alterung eines Präparates, die einen Übergang, sei es aus dem fein kristallisierten Zustand in den grob kristallisierten oder noch weiter ausgreifend, aus dem amorphen Zustand über den fein kristallisierten in den grob kristallisierten, darstellt, der Umweg über ein anderes Hydrat beschränkt wird. Kein thermodynamischer Grund steht im Wege, daß ein amorphes oder höchst feinteiliges Oxydhydrat bei konstanter Temperatur sich freiwillig in ein anderes verwandelt, das einen verschiedenen Wassergehalt hat, und daß dieses neue Hydrat wieder bei derselben Temperatur freiwillig in eine grob-kristalline Form des Ausgangshydrates übergeht. Es kann sein, daß WILLSTÄTTER und seine Mitarbeiter, bei ihren wichtigen Untersuchungen über diese Hydroxyde, gelegentlich solche Fälle in Händen gehabt haben, zu deren präziser Erfassung mit physikalischen Hilfsmitteln das Röntgenstrahlverfahren zur Zeit nicht ausreicht.

Es bleibt übrig, von den Verbindungen dieser Gruppe zu sprechen, die uns weder in der Natur noch im Laboratorium in einer kristallisierten Form bisher begegnet sind, die sich mit Röntgenstrahlen hätte nachweisen lassen. Daß solche Formen und unter ihnen besonders das Dialuminiumhydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ existieren, wird durch die WILLSTÄTTERSchen Untersuchungen und, soweit es sich speziell um die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ handelt, durch das BÖHMISCHE Ergebnis wahrscheinlich, das in seiner im Druck befindlichen Arbeit näher beschrieben ist.

Nach diesem Ergebnis ist heiß mit Ammoniak aus Ammoniumchlorid gefälltes Tonerdegel und

ebenso CRUMSches Sol wiederholt mit einem konstanten Wassergehalte gefunden worden, der dem Gehalte der Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ (26,1%) so nahe stand, daß die Auffassung der Substanz als $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ mit einer geringen Beimengung von Bauxit sehr nahe lag. Auf diese Beimengung wies ein schwach ausgebildetes Bauxitdiagramm hin, das wesentlich schärfer wurde, wenn das Gel unter Wasserverlust gealtert wurde. Im Sinne der zuvor erläuterten Vorstellung kann das Hydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ als einfachstes Ergebnis des Zusammentritts ungleich geladener Ionen, $+\text{Al}(\text{OH})_2$ und $-\text{OAl}(\text{OH})_2$, aufgefaßt werden, die im amphoterem Gebiete nebeneinander auftreten. Der langsame Übergang der Substanz bei 100° unter Wasser in Bauxit, den Röntgenbild und Analyse übereinstimmend zeigen, entspricht dann einer Aufspaltung unter Wasserverlust. Vollständige Entwässerung dieser Präparate liefert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Beim Eisenhydroxyd ist unsere Kenntnis der Polymetallhydroxyde vorerst noch unvollkommener. Hier bildet auch das Auftreten basischer Chloride in den Niederschlägen eine störende Verwicklung. Hinzuweisen ist auf die schwarzbraunen Fällungen, die aus Chloridlösungen mit Ammoniak entstehen. Sie zeigen keine Röntgeninterferenzen und ändern schon bei Wasserbadtemperatur unter Wasser langsam ihre chemische Beschaffenheit, indem sie in α (nicht γ) Oxyd übergehen, das sehr feinteilig und hellrot gefärbt ist. Bei rascher Entwässerung entsteht Oxyd, das gleich dem Hydroxyde selber amorph ist. Von wesentlichem Gewichte für die Auffassung dieser Niederschläge als Polymetallhydroxyde ist die dunklere Farbe, durch die sie sich sowohl von Goethit wie von den basischen Chloriden unterscheiden.

Es bleibt übrig, noch ein Wort über den gallerartigen Charakter zu sagen, der bei diesen hier behandelten Hydroxyden so auffallend in die Erscheinung tritt. Es scheint mir, daß diese Niederschläge, solange sie sich unter Wasser befinden, immer aus Ballen oder geordneten Gruppen von Molekülen bestehen, die durch Wasserschichten getrennt sind, und daß diese Wasserschichten niemals frei sind von gelösten Bestandteilen, die in der Umgebung der festen Partikel einen osmotischen Druck und ein elektrokinetisches Potential bedingen. Um zu dichten Massen zusammenzugehen, muß entweder eine äußere Einwirkung oder ein Kristallisationsvorgang unter Beteiligung der Lösung eintreten. Die einfachste äußere Einwirkung besteht in einer Entfernung des Wassers von der Oberfläche durch Trocknung. Wird die Oberfläche trocken, so zieht sich Wasser aus dem Raume zwischen den festen Partikeln nach der Oberfläche, um dort beim Fortschritt der Trocknung wieder weggeführt zu werden.

Dies setzt sich fort, bis die Schrumpfung endet und die ganze Masse in jenes hornartige, von Capillaren durchzogene Gebilde übergegangen ist,

dessen physikalische Beschaffenheit ZSIGMONDY¹⁾ und BACHMANN²⁾ eingehend gekennzeichnet haben. Die Theorie der Bildung ungeschrumpfter Gallerten, also das erste Stadium, habe ich in einem Vortrage vor dem Franklin-Institut im September 1924 vorläufig behandelt und gedenke, darauf zurückzukommen.

Die VAN BEMMELENSCHE Vorstellung, nach welcher die Hydroxyde nicht existieren, sondern die gallertigen Niederschläge Oxyde mit Adsorptionswasser darstellen, besteht, wie die voranstehenden Darlegungen zeigen, vor der Prüfung mit Röntgenstrahlen nicht. Die Annahme, daß bei fortschreitender Entwässerung ein deutlicher

¹⁾ ZSIGMONDY, Zeitschr. f. allg. und anorg. Chemie **71**, S. 356. 1911.

²⁾ W. BACHMANN, Zeitschr. f. allg. und anorg. Chemie **79**, S. 202. 1913.

Über einige Eigenschaften der Compton-Strahlung.

VON H. KALLMANN und H. MARK, Dahlem.

Die Frage nach der Existenz des Compton-effektes, die noch vor kurzer Zeit im Mittelpunkt der Aufmerksamkeit stand, kann wohl heute durch zahlreiche Versuche¹⁾ als dahin entschieden angesehen werden, daß es den Comptoneffekt in der Tat gibt. Damit ist aber nunmehr die Frage nach den Eigenschaften der Comptonstreustrahlung vor allem wichtig geworden. Wir wollen nun hier über einige Versuche, die von uns in dieser Richtung angestellt wurden, berichten*).

Das Wesen der Comptonstrahlung läßt sich kurz folgendermaßen angeben. Ein Lichtquant mit der Energie $h\nu_0$ (Frequenz ν_0) und dem Impuls $\frac{h\nu_0}{c}$ tritt mit einem ruhenden freien Elektron e in Wechselwirkung (Fig. 1). Diese besteht darin, daß

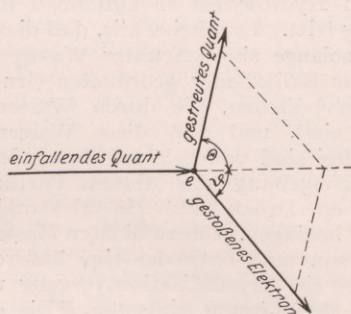


Fig. 1. Schematische Darstellung des Compton-Streuprozesses.

das Quant $h\nu_0$ gleichsam vernichtet wird und dafür ein neues Quant $h\nu$ nach einer bestimmten Richtung (θ) ausgestrahlt wird, wobei gleichzeitig das Elektron eine bestimmte Geschwindigkeit in einer Richtung ϑ erhält, die in der durch den

* Eine ausführlichere Behandlung dieses Themas erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Physik.

Stufengang des Wasserdampfdrucks sich zeigen muß, bei dem jede Stufe mit dem Übergang einer wasserreicheren in eine wasserärmere Verbindung verküpft ist, gilt nur, wenn die festen Phasen sich nicht mischen und ihre Bestandteile grob kristallisiert auftreten. Auf der anderen Seite muß sich die physikalische Chemie begnügen, beim Zusammentreffen von Änderungen der Oberflächenenergie und der Ordnungsenergie amorpher Gebilde zu Krystallkeimen mit solchen der chemischen Energie, die nicht erheblich größer sind, mit ihren derzeit verfügbaren Hilfsmitteln an bevorzugten Fällen die chemischen Grunderscheinungen herauszuschälen, wie dies im vorstehenden versucht worden ist. Was darüber hinaus geht, bleibt der Experimentierkunst der präparativen Chemie überlassen, mit deren Hilfe WILLSTÄTTER und seine Schüler das Gebiet in den letzten Jahren neu erschlossen haben.

primären und sekundären Strahl gebildeten Ebene (in der Figur die Zeichenebene) liegt. Es müssen nun vor und nach dem Prozeß Impuls und Energie einander gleich sein, d. h. die Energie $h\nu_0$ des primären Quants muß gleich sein der Energie $h\nu$ des sekundären Quants plus kinetischer Energie T des Elektrons, und der Impuls $\frac{h\nu_0}{c}$ des primären Quants muß gleich sein dem Impuls $\frac{h\nu}{c}$ des sekundären Quants plus Impuls des Elektrons. Daraus ergeben sich, wenn die Strahlrichtung des sekundären Quants mit der des primären Quants den Winkel θ bildet, für die Frequenz ν , für die Richtung ϑ des bewegten Elektrons und für die kinetische Energie T desselben folgende Gleichungen²⁾:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{mc^2}(1 - \cos \theta)}, \quad (1)$$

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{1}{1 + \frac{h\nu_0}{mc^2}} \operatorname{cotg} \frac{\theta}{2}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} T &= mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) = h\nu_0 - h\nu \\ &= h\nu_0 \frac{(1 - \cos \theta)}{\frac{h\nu_0}{mc^2} + (1 - \cos \theta)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Gleichung (1) ist durch zahlreiche Messungen bestätigt¹⁾, auch unsere Versuche geben wieder eine gute Bestätigung dieser Formel. Ferner haben W. BOTHE und H. GEIGER³⁾ sowie A. H. COMPTON und W. SIMON⁴⁾ experimentell gezeigt, daß bei der Streuung eines Quants nicht nur ein neues Quant entsteht, sondern auch gleichzeitig das Elektron Impuls erhält. Und A. H. COMPTON und W. SIMON⁴⁾ konnten sogar zeigen, daß die Richtung des fort-

bewegten Elektrons mit der aus Formel (2) folgenden übereinstimmt. Es sind also die Grundlagen des Quantenmechanismus alle bis auf die Bestimmung der Größe der Elektronengeschwindigkeit selbst [Gleichung (3)] experimentell bestätigt.

Weitere Aussagen über den Streuprozess lassen sich auf Grund obiger Quantenvorstellung nicht machen. Über die sonstigen Eigenschaften der Comptonstrahlung (Schwingungsrichtung, Intensität und Interferenzfähigkeit) kann man aber mit Hilfe des Korrespondenzprinzips gewisse Aufschlüsse erhalten. Nach diesem Prinzip kann man nämlich erwarten, daß die Eigenschaften der aus vielen einzelnen unabhängigen quantenhaften Prozessen entstandenen Streustrahlung analog den Eigenschaften sind, welche die Streustrahlung eines klassisch schwingenden, mit bestimmter Geschwindigkeit bewegten Elektrons zeigen würde. Zu diesem Schluß wird man durch die Überlegung geführt, daß Quantentheorie und klassische Theorie beim Übergang zu langen Wellen miteinander übereinstimmen⁵⁾. Der klassische Vorgang, in den der Comptonprozess bei langen Wellen übergeht, ist offenbar die klassische Zerstreung von Strahlung an einem bewegten Elektron. Gemäß dem Korrespondenzprinzip extrapoliert man nun die bei langen Wellen gültigen Gesetze auch noch auf die Erscheinungen bei kürzeren Wellen.

Daraus ergibt sich für die Comptonstrahlung folgendes: Wird ein ruhendes Elektron von einer unpolarisierten Strahlung zu Schwingungen angeregt und beobachtet man das Elektron aus einer Richtung, die senkrecht zum primären Strahl steht, so wird man, wenn die klassischen Gesetze Geltung hätten, nur eine gradlinige Schwingungsbewegung des Elektrons beobachten. Diese Bewegungsrichtung steht, wie Fig. 2 zeigt, auf der durch Primärstrahl und Blickrichtung gegebenen Ebene senkrecht. Das Elektron bewegt sich nämlich unter dem Einfluß der Strahlung nur in der xy -Ebene der Fig. 2. Dementsprechend wird der elektrische Vektor des Lichtes, das in der Blickrichtung gestreut wird, nur in der y -Richtung schwingen: Das Licht ist linear polarisiert. Blickt man hingegen in einer zum primären Strahl schiefen Richtung (in der Figur durch Punkte angedeutet), so wird man das Elektron nicht mehr eine gradlinige Bewegung, sondern eine zusammengesetzte krummlinige Bewegung ausführen sehen. Dementsprechend wird in dieser Richtung gestreutes Licht nicht mehr rein linear polarisiert sein. Analog den Verhältnissen bei der Streustrahlung ruhender Elektronen findet sich auch bei der von einem bewegten Elektron ausgehenden Streustrahlung eine Richtung, in der die Streustrahlung linear polarisiert ist. Wegen der Aberration des Lichtes bildet diese Richtung nicht einen Winkel von 90° mit der Richtung des primären Strahles, sondern einen etwas kleineren Winkel⁶⁾. Bei der verhältnismäßig langwelligen Strahlung, mit der wir gearbeitet haben, ist aber dieser praktisch mit 90° identisch.

Wir haben nun zunächst experimentell geprüft, ob die korrespondenzmäßig zu folgender Polarisation der Streustrahlung auch bei der quantenmäßig zustande kommenden Comptonstreustrahlung eintritt.

Die lineare Polarisation eines Röntgenstrahles läßt sich nämlich auf folgende Weise feststellen⁷⁾. Läßt man einen Röntgenstrahl an einer Netzebene eines Krystalles gerade unter einem Ablenkungswinkel von 90° reflektieren, so ist der reflektierte — ebenfalls linear polarisierte — Strahl dann am intensivsten, wenn er auch senkrecht auf der Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden

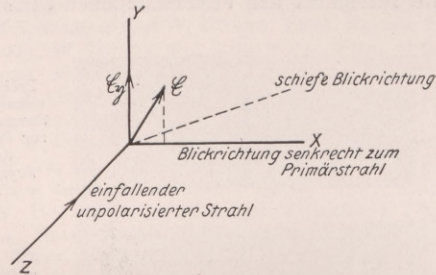


Fig. 2.

Strahles steht. Dreht man nun den reflektierten Strahl so, daß er zwar stets mit dem einfallenden Strahl einen Winkel von 90° bildet, aber mit dem elektrischen Vektor einen kleineren Winkel, so wird seine Intensität immer schwächer, bis sie schließlich Null wird und nun der reflektierte Strahl mit dem elektrischen Vektor zusammenfällt. Dieses geht aus einer ganz analogen Betrachtung hervor,

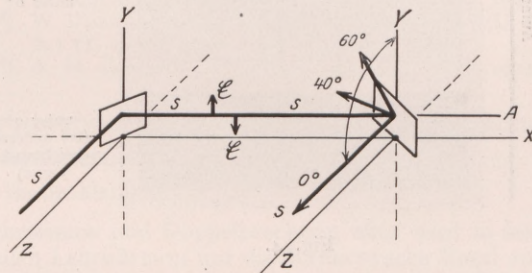


Fig. 3. Schema der Versuchsanordnung.

wie wir sie zur Erklärung der Polarisation der Streustrahlung angewendet haben. Es ist nämlich die Reflexion nichts anderes als eine besondere Art der Streuung.

Nach dieser Methode haben wir nun folgende Versuche angestellt. Wir haben mit dem K_α -Dublett des Zinks, das die Wellenlängen $\lambda = 1,433$ und $\lambda = 1,437$ ANGSTRÖM enthält, Lithiumpulver bestrahlt und nun die im rechten Winkel gestreute Strahlung in bekannter Weise spektroskopiert, wobei wir es so einrichteten, daß der reflektierte tertiäre Strahl senkrecht zum sekundären Strahl stand (Fig. 3). Wir erhielten dann, da wir mit etwas divergierenden Strahlenbündeln arbeiteten,

zwei reflektierte tertiäre Strahlen von verschiedener Wellenlänge; der eine entsprach der primären Frequenz, der andere der comptonmäßig verschobenen Frequenz (die unverschobene Linie rührt offenbar von der Zerstreuung des Primärstrahls an den Atomen her). Es ist natürlich evident, daß nicht beide tertiären Strahlen zum Sekundärstrahl senkrecht stehen können, aber die Verschiedenheit der Neigung ist so gering, daß sie für unsere Genauigkeit vernachlässigt werden durfte. Drehte man nun den spektroskopierenden Krystall in der oben beschriebenen Weise um den Sekundärstrahl ($SS-A$) (s. Fig. 3), so zeigt sich, daß die Intensität der unverschobenen Strahlung

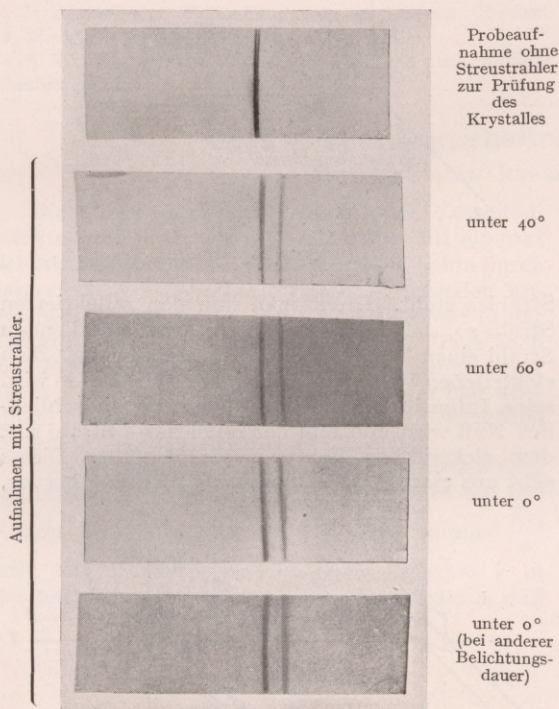


Fig. 4.

variiert. (Sie ist am stärksten, wenn der tertiäre Strahl in der Ebene Primär-Sekundärstrahl liegt (0°), am schwächsten — Null —, wenn er senkrecht dazu steht, in der Fig. 3, Richtung Y.) Ist nun die Comptonstrahlung ebenfalls wie die unverschobene Strahlung linear polarisiert, so muß das Intensitätsverhältnis der beiden Linien unabhängig von der Neigung des Tertiärstrahls sein. Wir haben nun drei Aufnahmen gemacht, einmal den Tertiärstrahl in der Ebene Primär-Sekundärstrahl, zweitens den Tertiärstrahl um 40° geneigt, drittens um 60° geneigt. Natürlich mußte in den letzteren Aufnahmen die Belichtungsdauer erheblich vermehrt werden, um alle Aufnahmen mit ungefähr gleicher Intensität zu erhalten. Die längste Belichtungsdauer betrug etwa 420 Stunden. Das Ergebnis zeigt

Fig. 4. Aus den Aufnahmen geht deutlich hervor, daß das Schwärzungsverhältnis der beiden Linien sich als weitgehend unabhängig von der Neigung des Tertiärstrahls ergab. Daraus folgt, daß die Comptonstrahlung in der Tat linear polarisiert sein muß.

Da sich, wie wir oben ausführten, die Comptonstrahlung offenbar nur aus einem Quantenprozeß heraus verstehen läßt, haben wir also in der Comptonstrahlung einen Quantenprozeß vor uns, bei dem die Schwingungsrichtung der primären Strahlung sich in der Sekundärstrahlung wiederfindet, wie es die klassische Theorie erfordern würde. Dieses Ergebnis steht wohl in Analogie zu Versuchen von WOOD⁸), welcher fand, daß auch bei dem Quantenprozeß der Resonanzstrahlung des Quecksilbers die Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung erhalten bleibt.

Bei der Betrachtung der Originalaufnahmen fällt noch auf, daß beide Linien doppelt erscheinen. Es sind dies die α_1 - und α_2 -Linie des Zink-K-Dubletts, welches infolge des großen Ablenkungswinkels beim Spektroskopieren noch aufgelöst werden konnte. Der Abstand der verschobenen Linien von den unverschobenen entspricht bis auf etwa 2% dem aus Gleichung (1) folgenden Wert.

Im Anschluß an diese Versuche scheint es uns interessant, noch etwas Näheres über das Verhältnis der Comptonstrahlung zu der unverschobenen Strahlung zu erfahren. Läßt man eine monochromatische Röntgenstrahlung auf ein Krystallpulver fallen, so erhält man eine nach allen Seiten ausgehende Streustrahlung, die in gewissen Richtungen sehr starke Intensitätsmaxima zeigt (die bekannten DEBYE-SCHERRER'SCHEN Ringe). Es liegt nun die Frage nahe, ob in den Richtungen, in denen diese Intensitätsmaxima liegen — die im übrigen sicher in der Hauptsache von der unverschobenen Strahlung herrühren —, auch Maxima der Comptonstrahlung vorhanden sind, oder ob vielleicht in einer, diesen Richtungen nahe benachbarten Richtung solche Maxima existieren. Wir haben nun das Intensitätsverhältnis der Compton- und Nichtcomptonstrahlung gemessen; einmal zwischen zwei DEBYE-SCHERRER-Ringen und einmal auf einem DEBYE-SCHERRER-Ring⁹). Dies gelang uns verhältnismäßig leicht, da wir mit einer so weichen Strahlung arbeiteten, daß man sicher feststellen konnte, ob man zwischen zwei Ringen war oder nicht. (Bei kürzeren Wellen, bei denen man gewöhnlich den Comptoneffekt beobachtet hat, ist dies nur noch schwer möglich.)

Spektroskopieren wir nun die Streustrahlung in einer Richtung, die mit der Richtung eines DEBYE-SCHERRER-Ringes zusammenfällt, so stieg zwar die Intensität der unverschobenen Linie außerordentlich stark an, die Comptonintensität behielt aber denselben Wert wie bei der Streuung zwischen zwei Ringen. Dabei hatten wir noch eine solche Spektroskopiermethode angewendet, daß wir auch ein Anwachsen der Intensität hätten feststellen müssen, wenn das evtl. vorhandene Comptonmaximum

nicht genau mit dem Intensitätsmaximum der unverschobenen Strahlung zusammenfielen. Unsere Versuche ergeben also, daß die Winkelverteilung der Comptonstrahlung keine selektiven Maxima zeigt.

Die Tatsache, daß bei Comptonzerstreuung an Krystallen keine Interferenzen auftreten, ist vom Quantenstandpunkt vielleicht folgendermaßen zu verstehen. Die gewöhnliche Strahlung gibt zu Krystallinterferenzen Anlaß, weil sie in bestimmter quantenhafter Weise mit dem *Krystall* in Wechselwirkung tritt¹⁰⁾, die Comptonstrahlung zeigt keine Interferenzen, weil sie von einer Wechselwirkung der Strahlung mit *freien* (oder locker gebundenen) Elektronen herrührt. Auf diese haben aber Größen, die dem Krystall eigentümlich sind (Gitterkonstante), keinen Einfluß.

Das Bild, das man von der Comptonstrahlung also bisher entwerfen kann, ist etwa folgendes. Strenge Gültigkeit der Quantengesetze durch die Energie und Impuls der Streustrahlung und der Elektronen festgelegt werden. Die Schwingungsrichtung der gestreuten Strahlung stimmt mit der der einfallenden Strahlung überein. Bei dem Compton-Streuprozess treten keine Interferenzmaxima auf. Die Abhängigkeit der Intensität dieser Strahlung vom Winkel zwischen Streustrahlung und primärer Strahlung scheint nach früheren Messungen von COMPTON¹¹⁾ an γ -Strahlung ähnlich der zu sein, wie man sie in der klassischen Theorie bei der Streuung an einem bewegten Elektron zu erwarten hat.

Der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, insbesondere Herrn Direktor MAMROTH, sind wir für die liebenswürdige Überlassung eines sehr leistungsfähigen Transformators zu großem Danke verpflichtet. Ebenso danken wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft bestens für die bewilligten Geldmittel, die um so vorteilhafter ver-

wendet werden konnten, als Herr Dr. KARL STUCHTEY uns stets in freundlichster Weise zur Seite stand. Auch ihm möchten wir an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

Literatur:

- 1) A. H. COMPTON, Phys. Review **21**, 207, 483. 1923; P. A. ROSS, Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **9**, 246, 304. 1923; A. H. COMPTON, Phys. Review **24**, 168. 1924; Philosoph. mag. **46**, 897. 1923; A. H. COMPTON und Y. H. WOO, Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **10**, 370. 1924; Y. H. WOO, Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **11**, 123. 1925; Phys. Review **25**, 444. 1925; J. A. BECKER, Phys. Review **23**, 763. 1924; BERGEN DAVIS, Phys. Review **25**, 737. 1925; K. S. ALLISON und W. DUANE, Phys. Review **25**, 235. 1925; W. DUANE und Mitarbeiter, Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **10**. 1924 und **11**. 1925; H. KALLMANN und H. MARK, Naturwissenschaften **13**, 297. 1925.
- 2) H. A. COMPTON, Phys. Review **21**, 483. 1923; P. DEBYE, Phys. Zeitschr. **24**, 161. 1923. G. WENZEL, Phys. Zeitschr. **26**, 436. 1925.
- 3) W. BOTHE und H. GEIGER, Zeitschr. f. Phys. **26**, 44; Naturwissenschaften **13**, 440. 1925; Zeitschr. f. Phys. **32**, 639. 1925.
- 4) A. H. COMPTON und A. W. SIMON, Phys. Review **26**, 289. 1925.
- 5) Vgl. Literatur unter 2.
- 6) W. BOTHE, Zeitschr. f. Phys. **16**, 319 und **20**, 237. 1923; G. E. M. JAUNGEY und H. E. STRAUSS, Phys. Review **23**, 762. 1924.
- 7) CH. G. BARKLA, z. B. Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **5**, 246. 1908; H. MARK und L. SZILARD, Zeitschr. f. Phys. im Druck.
- 8) R. W. WOOD u. A. ELLET, Proc. Roy. Soc. **103**, 396. 1923. Siehe auch N. AHMAD, Proc. Roy. Soc. **109**, 206. 1925.
- 9) H. KULENKAMPF, Zeitschr. f. Phys. **19**, 27. 1923.
- 10) W. DUANE, Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **11**, 175. 1925.
- 11) A. H. COMPTON, Philosoph. mag. **41**, 749. 1921.

Über die optische Anisotropie selektiv absorbierender Stoffe und über mechanische Erzeugung von Anisotropie.

VON HANS ZOCHER, Berlin-Dahlem.

1. Über Dichroismus und Doppelbrechung in Farbstoffen.

So ausgiebigen Gebrauch der Physiker auch von der klassischen Dispersionstheorie für die Elektro- und Magnetooptik gemacht hat, so wenig hat man bisher im allgemeinen daran gedacht, die gleichen Prinzipien auf feste anisotrope Körper, insbesondere die Krystalle, anzuwenden. In allen einschlägigen Lehrbüchern finden sich so gut wie keine allgemeinen Angaben über den Verlauf der Doppelbrechung (= Differenz der Brechungsindices für Licht verschiedener Schwingungsrichtungen) und des Dichroismus (= Differenz der Absorptionskonstanten für Licht verschiedener Schwingungsrichtungen), wiewohl die Theorie der Lichtbrechung und Absorption und der Beziehung dieser beiden zueinander natürlich eingehend besprochen wird. Über die Beziehung zwischen Di-

chroismus und Doppelbrechung aber wird in fast allen Lehrbüchern nur die BABINETSche Regel angeführt, nach der der stärker gebrochene Strahl stärker absorbiert wird. Als Beispiele für oder gegen diese Regel findet man einige Beobachtungen an Mineralien, wie Turmalin usw., die ja relativ schwach gefärbt sind und deshalb kaum typisch sein können. Die Notwendigkeit, selektiv absorbierende Stoffe heranzuziehen, hat bereits I. KÖNIGSBERGER (1) betont.

In welcher Weise nun Dichroismus und Doppelbrechung mit der Wellenlänge des verwendeten Lichtes variieren und unter einander in Beziehung stehen, folgt ohne weiteres aus der anomalen Dispersion.

Die Dispersion, die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge, bzw. ihrem reziproken Wert, der Frequenz, ist bei den schwach

gefärbten Stoffen normal, d. h. der Brechungsindex ist durch eine Kurve von der Form *a* in Fig. 1 gegeben. Bei den sehr stark gefärbten Stoffen, deren Absorption schon an der Färbung des reflektierten Lichtes, dem metallischen Schiller, zu erkennen ist, also bei den sog. selektiv absorbierenden Stoffen, wie den organischen Farbstoffen, ist die Dispersion anomal. Wird hier z. B. die Absorption durch die Kurve *b* wiedergegeben, so wird der Brechungsindex durch eine Kurve *c* dargestellt, wie sie zuerst von KUNDT experimentell gefunden und in der Dispersionstheorie von HELMHOLTZ, KETTELER, VOIGT, DRUDE u. a. theoretisch abgeleitet wurde. Nehmen wir zunächst an, daß in einem besonders einfachen Falle das zu untersuchende Objekt eine Platte sei, in der nur die eine der beiden Hauptschwingungsrichtungen des senkrecht durch die Platte hindurchtretenden Lichtes, absorbiert wird, während die andere ungeschwächt hindurchgeht. Der Dichroismus ist dann durch die gleiche Kurve gegeben wie die Absorption. Die

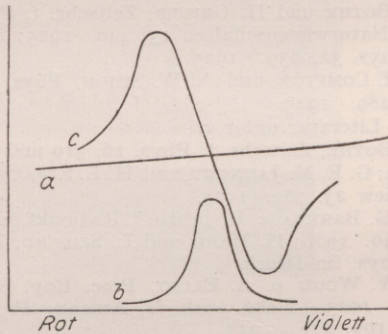


Fig. 1. Kurve *a* stellt die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Schwingungszahl bei einem farblosen Körper dar. Hat die Substanz eine selektive Absorption, wie sie durch Kurve *b* gegeben wird, so ist der Gang der Brechungsexponenten anomal entsprechend der Kurve *c*.

Lichtbrechung wird nur für die *absorbierte Schwingungsrichtung* anomalen Gang zeigen; diese wird also *auf der röteren Seite* des Absorptionsgebietes *stärker, auf der violetten Seite* des Maximums der Absorption bzw. des Dichroismus *schwächer gebrochen* werden als die nicht absorbierte und deshalb normal dispergierte Schwingungsrichtung. Außerdem sieht man, daß die Doppelbrechung in der Nähe einer dichroitischen Absorptionsbande besonders stark werden muß. Den genaueren Verlauf der Doppelbrechung in einem solchen Falle zeigt Kurve *b* in Fig. 2, während die Kurve *a* den Dichroismus wiedergibt. Ist der Unterschied nicht so stark wie soeben angenommen, sondern ist die Absorption für beide Schwingungsrichtungen wesentlich, aber von verschiedener Größe, so wird der Dichroismus als Differenz dieser beiden Absorptionen noch einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigen, die Doppelbrechung als Differenz der beiden Brechungsindices ebenfalls. Leicht lassen sich auch die Fälle ableiten, bei denen zwei oder mehrere

Absorptions- bzw. Dichroismusmaxima mit gleichen oder verschiedenen Vorzeichen von Einfluß sind, auch wenn sie etwa außerhalb des Beobachtungsgebietes liegen. Für schwach gefärbte Stoffe, wie die meisten Mineralien, wird wohl das gelten, daß zwar kein Vorzeichenwechsel, wohl aber noch eine wellenförmige Ausbuchtung in der Kurve der Doppelbrechung in der Nähe des Dichroismusmaximums zu finden sein wird.

Genau die gleiche Betrachtungsweise ist aber auch anzuwenden, wenn es sich nicht um eine lineare, sondern um eine zirkuläre Asymmetrie handelt. Die zirkuläre Doppelbrechung oder optische Aktivität besteht in der verschiedenen Brechung von rechts- und linkszirkularem Licht und wird an der Drehung der Schwingungsrichtung¹⁾ des Lichtes gemessen. Der zirkuläre Dichroismus oder COTTON-Effekt besteht in der verschiedenen starken Absorption des rechts- und des linkszirkulären Lichtes und bewirkt eine Umwandlung linearer Schwingungen in elliptische, woran er ge-

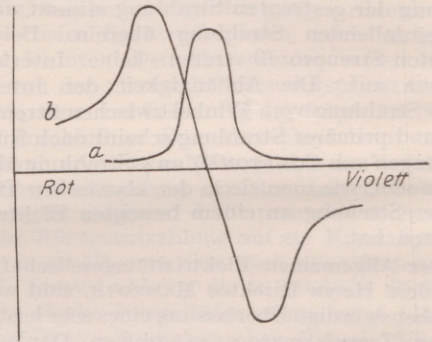


Fig. 2. Wird in einer anisotropen Schicht nur eine der beiden Hauptschwingungsrichtungen stark absorbiert, so ist die Differenz der Absorptionskonstanten (= Dichroismus) durch eine Kurve der Form *a*, die Differenz der Brechungsexponenten (= Doppelbrechung) durch eine Kurve der Form *b* gegeben.

messen wird. Im einfachsten Falle gilt also auch hier, daß die stärker absorbierte Umlaufschichtung bei röterem als dem maximal absorbierten Lichte stärker, bei blauerem Lichte schwächer gebrochen wird als die schwächer absorbierte zirkuläre Schwingung.

Die Zahl der bisher bekannt gewordenen Beispiele, an denen die so verbesserte Form der BABINETTSchen Regel zu prüfen ist, war bisher nicht sehr groß, besonders wenn man von den Bestätigungen derartiger Betrachtungen in der Elektro- und Magneto-optik absieht (2). So beobachtete WEIGERT (3) bei dem durch Belichten mit linear polarisiertem Lichte erhaltenen Dichroismus in Pinacyanol-Kollodiumschichten, daß die seinen Effekt begleitende Doppelbrechung im Rot das gleiche²⁾, im

¹⁾ Unter Schwingungsrichtung des Lichtes sei im folgenden die — zur Polarisationssebene senkrechte — Richtung des elektrischen Vektors verstanden.

²⁾ Vorzeichengleichheit bedeutet, daß der stärker absorbierte Strahl auch der stärker gebrochene ist.

Blau aber entgegengesetztes Vorzeichen wie der Dichroismus besitze. Er erwähnt auch, daß andere Farbstoffe sich ähnlich verhalten. Bei den Solen des Anilinblaus, dessen Kolloidteilchen stäbchenförmig sind und deshalb durch Bewegungen in der Flüssigkeit leicht einander parallel gestellt werden, hatte Verf. (4) einen negativen Strömungsdichroismus (d. h. das parallel zur Strömung schwingende Licht wird weniger absorbiert) und eine im Rot negative, im Blau positive Strömungsdoppelbrechung gefunden. Ähnlich verhielten sich dünne Methylenblauschichten (4a) auf Glas, über deren Anisotropie noch weiter die Rede sein wird. Nur die Gleichheit des Vorzeichens von Dichroismus und Doppelbrechung auf der röteren Seite des Absorptionsgebietes wurde von DIESELHORST und FREUNDLICH (5) bei der Strömungsanisotropie der gelben bis braunen, am kurzwelligen Ende des Spektrums absorbierenden Vanadinsäuresole beobachtet. Beide Arten der optischen Anisotropie waren ebenso wie nach den Beobachtungen des Verf.s (4) bei den kolloiden Lösungen von Benzobraun und Kongorot positiv, während sie in denen des Benzopurpurins und des alizarin-sulfosauren Natriums negativ waren. Die Änderungen der bereits vorhandenen Doppelbrechung in Cellulose und Nitrocellulose bei dichroitischer Anfärbung hat NEUBERT (6) gemessen. Kongorot ergab dabei einen positiven Dichroismus und eine positive Zusatzdoppelbrechung, Methylenblau einen positiven Dichroismus und im Blau eine Verminderung der schon vorhandenen (positiven) Doppelbrechung. Es mag sein, daß sich hier und da noch weitere Angaben in der Literatur finden mögen, doch haben sie auch in den Lehrbüchern keine Beachtung gefunden.

Da Verf. inzwischen noch einige andere Fälle von Strömungsanisotropie fand, so ergaben sich noch einige weitere Bestätigungen. Positiven Dichroismus und positive Doppelbrechung zeigen beim Strömen die gelben Solen von Chrysophenin. Negativ sind beide in Baumwollgelbsolen. Ebenfalls negativ ist der Dichroismus bei den blauen Solen von Firnblau und von Setocyanin, die Doppelbrechung ist in beiden Fällen im Rot negativ, im Blau positiv. Einige weitere Bestätigungen ergaben sich dadurch, daß es gemeinsam mit S. BERKMANN gelang, die an sich farblosen Sole des Natriummerkuriulfosalicylates mit verschiedenen Farbstoffen dichroitisch anzufärben. Da diese Lösungen bereits an sich eine kräftige negative Doppelbrechung besitzen, lagert sich die Doppelbrechung des Farbstoffes über dieselbe, genau wie oben bei der von NEUBERT untersuchten dichroitisch angefärbten Cellulose. Auf diese Weise wurde positiver Dichroismus und Verminderung der negativen Eigendoppelbrechung der ungefärbten Sole im Rot, Verstärkung derselben im Grün und Blau mit Methylenblau erhalten. Negativen Dichroismus und die zu erwartende Beeinflussung der Doppelbrechung ergaben Pinachrom, Krystallviolett und Malachitgrün. Über diese

Messungen soll an anderer Stelle eingehender berichtet werden.

Ein sehr viel größeres Material ließ sich aber bei der Untersuchung fester, mechanisch anisotrop gemachter Farbstoffschichten gewinnen. Über die Methode, nach der die Anisotropie in diesen erzeugt und untersucht wurde, wird erst im nächsten Kapitel berichtet. Hier sei nur das Ergebnis mitgeteilt. Es wurden 50 Farbstoffe verschiedenster chemischer Konstitution untersucht, die hier nicht einzeln aufgezählt werden sollen. Fast bei allen haben Dichroismus und Doppelbrechung das gleiche Vorzeichen im röteren Teile, verschiedenes Vorzeichen im violetteren Teile des Spektrums, und im Absorptionsgebiet kehrt die Doppelbrechung ihr Vorzeichen um. Etwas komplizierter verhalten sich nur sehr wenige, so das Cerasingrün, bei dem im Blau ein zweiter Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung stattfindet. Dies wird durch einen zweiten Dichroismus im Violett hervorgerufen, der einem gleichzeitig anwesenden, gelben, durch Benzol extrahierbaren Farbstoffe angehört. Ebenso verhält sich Benzogrün C, das aber nicht derart in zwei Bestandteile zu spalten ist. Vorzeichenwechsel des *Dichroismus* zeigt das nur schwer anisotrop zu erhaltende Malachitgrün zwischen Rot und Grün. Dünne, auf dem Objektträger aus wäßriger Lösung abgeschiedene Kryställchen dieses Farbstoffes zeigen einen kräftigen Dichroismus von Dunkelrot nach Grünlichweiß mit einer Doppelbrechung gleichen Vorzeichens im Rot, Gelb und Grün und einer entgegengesetzten im Blau. Sie verhalten sich demnach so, als absorbierten sie in erster Linie nur Grün und Blau.

Mit F. JACOBY gemeinsam ausgeführte Messungen an verschiedenen Objekten haben inzwischen auch den quantitativen Beweis von der Richtigkeit der eingangs skizzierten Betrachtungsweise erbracht. Der Verlauf ist im einfachen Falle gerade der, den Fig. 2 wiedergibt. Die Zahl der qualitativen Bestätigungen stieg dabei auf fast 200.

2. Über die mechanische Erzeugung von Anisotropie an Farbstoffen.

Läßt man eine Lösung eines Farbstoffes auf einer Glasplatte eintrocknen, so erhält man meist eine zum wenigsten in der Gesamtheit isotrope Schicht, wenn auch das Mikroskop anisotrope Kryställchen erkennen läßt. Die mechanische Beschaffenheit der Farbstoffe gestattet aber sehr leicht eine Anisotropie in größerer Fläche zu erzeugen. BREWSTER (7) hat zuerst am chrysaminsäuren Kalium bemerkt, daß beim Polieren des Farbstoffes, d. h. beim Reiben in einer Richtung, eine starke optische Anisotropie in bezug auf die Polierrichtung entsteht. HAIDINGER (8) und v. SEHERR-THOSS (9) konnten noch einige weitere Beispiele finden. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde meist angenommen, daß der Farbstoff aus kleinen nadelförmigen Teilchen besteht, die

durch das Reiben einander parallel gestellt werden. Daß dies nicht der Fall ist, geht aus dem Verhalten des Benzopurpurins hervor. Dieser Farbstoff kann, wie die Strömungsanisotropie seiner Sole zeigt, tatsächlich in Form feiner Stäbchen erhalten werden. Durch Fließen hervorgebrachte Anisotropie kann bei konzentrierten Lösungen auch während des Eintrocknens erhalten bleiben. Das parallel zur Fließrichtung schwingende Licht wird schwach absorbiert. Poliert man aber eine so erhaltene trockene Schicht, so wird jetzt das parallel zur Strichrichtung schwingende Licht stark absorbiert. Es sind also durch das trockene Reiben nicht die länglichen Kolloidteilchen parallel zur Reibrichtung gestellt worden. Höchst wahrscheinlich handelt es sich vielmehr um eine mechanische Eigenschaft der Farbstoffteilchen, wie sie in den letzten Jahren vor allem bei Metallen eingehend untersucht worden ist, nämlich um das Vorhandensein von Translationsrichtungen. Wie wiederholt gezeigt wurde (10), ist diese Eigenschaft in dem, bei einer mechanischen Beanspruchung zu einer Parallelordnung der Krystallite zu führen. Vielleicht ist auch gar nicht das Vorhandensein von Kryställchen erforderlich. Bei dem stark asymmetrischen Bau der organischen Farbstoffmoleküle scheint es nicht unwahrscheinlich, daß die Reibung in hohem Maße von ihrer gegenseitigen Lage abhängt. Dann würde auch beim Reiben in amorphen Körpern durch die Einstellung in die Lage mit geringster Reibung eine Parallelordnung der Moleküle stattfinden.

Auf diese Eigenschaft hin wurden, wie gesagt, annähernd 50 organische Farbstoffe verschiedenster Konstitution untersucht. Bei allen konnte eine mehr oder weniger starke Anisotropie erzeugt werden, während nach den bisherigen Angaben nur einige wenige Farbstoffe geeignet zu sein schienen. Man könnte dies so deuten, daß fast alle Farbstoffmoleküle dichroitisch sind. Allerdings mußten unter Umständen die empfindlichsten Hilfsmittel benutzt werden.

Die hohe Empfindlichkeit des Nachweises wurde erreicht durch eine — Kontrastwirkungen ergebende — konzentrische Anordnung der Anisotropie (die Farbstoffschicht wurde an ein rotierendes Polierkissen gedrückt) und durch Anwendung möglichst hoher Lichtintensitäten (durch Lichtfilter gegangenes Sonnen- oder Bogenlampenlicht wurde durch gekreuzte Nicols hindurch auf das Auge konzentriert). Durch Drehen (a) des einen Nicols bzw. durch Pressen (b) einer Glasplatte über oder unter dem Präparate konnten Vorzeichen von Dichroismus (a) bzw. Doppelbrechung (b) an dem Dunklerwerden der direkten oder der inversen Quadranten leicht erkannt werden. Diese Methode gestattete in sehr kurzer Zeit die Anisotropie einer großen Anzahl von Farbstoffen auch bei außerordentlich kleinem Effekt sicher zu bestimmen.

Bei dem sehr schwachen Effekt einiger Farbstoffe kann man im Zweifel sein, ob es sich wirklich um eine Parallelordnung der Moleküle handelt,

oder ob nicht eine Anisotropie vorliegt, die allein durch die feinfaserige Struktur der polierten Schicht hervorgerufen wird. Derartige Fälle sind ja bei farblosen Stoffen durch H. AMBRONN und seine Schüler vielfach bekannt geworden. Die WIENERSCHE Theorie derselben hat RUMPELT (11) auch für stark absorbierende Stoffe durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß auch ein Dichroismus zustande kommt, dessen Vorzeichen auf der violetten Seite des Absorptionsgebietes negativ werden kann. Meist ist jedoch der Poliereffekt so stark, daß eine derartige Erklärung nicht in Frage kommen kann.

Bei allen trocken polierten Farbstoffen mit Ausnahme eines einzigen zeigt sich nun, daß die stärker absorbierte Schwingungsrichtung parallel zur Beanspruchungsrichtung liegt. Derartiger Dichroismus soll als positiv bezeichnet werden. Nur das Helianthin zeigt auch nach völliger Trocknung und darauffolgendem Polieren negativen Dichroismus und entsprechend seiner Farbe negative Doppelbrechung. Die Tatsache, daß fast in allen Fällen der Polierdichroismus positiv ist, dürfte bedeuten, daß optisches und mechanisches Verhalten nicht unabhängig voneinander sind. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß die Absorption im Molekül eine bestimmte Lage in bezug auf dessen einzelne Teile hat, die andererseits auch die Reibung bestimmen. Acht weitere Farbstoffe ergeben negativen Dichroismus, wenn sie zum Polieren in feuchtem Zustande benutzt, also etwa vorher angehaucht werden. Dies erscheint zunächst überraschend, wird jedoch bei den eingangs erwähnten Farbstoffen, die Sole mit nichtkugelligen Teilchen bilden, und als kolloide Lösungen negativen Strömungsdichroismus ergeben, nämlich Baumwollgelb, Benzopurpurin, Firnblau und Setocyanin, zu erwarten sein. Oxaminschwarz und Indigokarmin zeigen jedoch das gleiche, während Sole mit nichtkugelligen Teilchen von ihnen noch nicht zu erhalten waren. Doch ist nicht unmöglich, daß bei der hohen Konzentration der durch Behauchen der festen Schicht erhaltenen Lösung nichtkugelige Kolloidteilchen entstehen. Daß auch alizarinsulfosaures Natrium und Kongorot, die als Sole positiven Dichroismus zeigen, sich so verhalten, ist umgekehrt, als man erwarten sollte. Vielleicht beruht es auf Unterschieden im Habitus (Stäbchen oder Plättchen) der Kolloide unter verschiedenen Bedingungen.

Nachträgliches Behauchen ist auch oft von starkem Einfluß. In vielen Fällen verschwindet die Anisotropie, was bei starkem Feuchtigkeitsbeschlag für wasserlösliche Farbstoffe selbstverständlich erscheint. Oft dürfte jedoch die Wassermenge kaum ausreichen zur vollständigen Lösung und bewirkt trotzdem völliges Verschwinden der Anisotropie. Dann wird der deformierte Farbstoff, der sich vermutlich in einem Spannungszustande befindet und demzufolge auch erhöhte Löslichkeit besitzt, zu entspanntem, schwerer löslichem Farbstoff rekrystallisieren, wie dies ja auch die de-

formierten Metalle tun, wenn ihnen eine höhere Beweglichkeit durch Erwärmung gegeben wird. In anderen Fällen wie beim Methylenblau bringt Behauchen die Anisotropie nicht zum Verschwinden, sondern verstärkt sie außerordentlich. Bei dem gleichen Farbstoffe sind auch winzige Feuchtigkeitsmengen imstande (die der Luft genügen oft), wesentliche Farbänderungen herbeizuführen. Trocken poliert erscheint er tiefblau, leicht behaucht rotviolett und stark behaucht blaßblau. Diese Farbhunterschiede rühren vermutlich von Umkrystallisationen her, bei denen auch eine Orientierung der Krystalle parallel zur Glasfläche eine Rolle spielen kann; wie es oben auch vom Malachitgrün berichtet wurde. So können die beiden Absorptionsbanden des Methylenblaus einzeln zur Wirkung kommen. Übrigens ist sehr häufig die Farbe des polierten Farbstoffes (vor allem im reflektierten Lichte) eine andere als die des ungeriebenen, was wohl durch die Orientierung, vielleicht auch durch die Deformationsspannung bedingt ist. Recht interessante Verhältnisse ergaben sich auch — wie gemeinsam mit V. BIRSTEIN gefunden wurde — bei dem intensiv roten Komplexsalz $[\text{FeDipy}_3] \text{SO}_4$ wobei Dipy das α - α -Dipyridyl bedeutet. Dieses Salz verhält sich, wahrscheinlich infolge seines hohen Gehaltes an organischer Substanz, durchaus wie ein organischer Farbstoff. Aus wäßriger Lösung auskrystallisiert erhält es durch Polieren leicht positive Doppelbrechung. Nach einiger Zeit kehrt sich in trockener Luft das Vorzeichen des Dichroismus im Rot, Gelb und Grün um, während es im Blau das gleiche bleibt. Die eingehendere Untersuchung hat gezeigt, daß es sich dabei um die Verwitterung eines Hydrates handelt, wobei das pseudomorphosenbildende Anhydrid in bezug auf die Polierrichtung orientiert ist. Auch bei der durch Behauchen leicht zu bewirkenden Rückverwandlung in das Hydrat bleibt die Orientierung erhalten, und der ursprüngliche Zustand wird wieder hergestellt. Um einen anderen Vorgang handelt es sich bei dem Neusolidgrün 3 B, das bei geringerem Feuchtigkeitsgehalt leicht einen schwachen positiven Polierdichroismus erhält. Behauchen bringt plötzlich einen äußerst starken negativen Dichroismus hervor, der vor allem im reflektierten Lichte sehr schön zu sehen ist. Bei Betrachtung mit einem Nicol erscheint eine parallel zum Hauptschnitt des Nicols stehende Polierrichtung dunkelblaugrün, senkrecht dazu hellorangerot. Erwärmen und Trocknen bringt aber keine Änderung dieses Dichroismus mehr hervor. Der Mechanismus dieser Rekrystallisation ist noch nicht geklärt.

Wie man sieht, ergeben sich mitunter Rekrystallisationen bzw. Umlagerungen von Krystallen, die wesentlich anders sind, als die gewöhnliche Rekrystallisation zu ungeordneten neuen Kryställchen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ähnliches auch bei den deformierten Metallen auftritt. Nebenbei sei hier noch betont, daß man gerade unter den Farbstoffen, seien es Kryställchen, polierte Flächen

oder eingetrocknete Sole mit nichtkugelligen Teilchen, die schönsten Beispiele für Reflexionsdichroismus findet, die den als Musterbeispiel in der Erzmikroskopie meist angeführtem Covellin bei weitem übertreffen.

Aber nicht nur mit Wasser können Reaktionen unter Erzeugung einer neuen Anisotropie verlaufen. Salze von Farbsäuren werden durch Anblasen mit HCl-Dämpfen leicht in die anisotropen freien Säuren umgewandelt, diese durch NH_3 unter Erhaltung der Anisotropie in Ammonsalze. Besonders gut eignen sich zu solchen Versuchen Benzopurpurin 4 B und Chrysophenin. Bei allen diesen Reaktionen unter Erhaltung der Anisotropie findet sicher keine vollständige Lösung statt. Der chemische Umsatz vollzieht sich aber trotzdem außerordentlich rasch, was an die von KAUTSKY¹²⁾ untersuchten Reaktionen der aus dem Calciumsilicid entstehenden festen Stoffe erinnert. Die Frage, auf welchem Wege z. B. der Ammoniak die Schichten der Farbsäuren durchdringt, scheint nicht ohne Interesse.

3. Mechanisch erzeugte Anisotropie einiger anorganischer Stoffe, insbesondere von Silber, nebst einigen Bemerkungen über den WEIGERT-Effekt.

Es wurden noch einige dünne Schichten von anderen stark absorbierenden Substanzen, auch Metallen, untersucht. Fast in allen war durch Reiben Anisotropie zu erzeugen, so in Schichten von CuO , Cu_2O , Cu S , ROUSSINSchem Salze, Se, J, C (als Ruß), Al, Pb, Cu, Ag und Au. Bei den beiden letzteren war das Vorzeichen des *Dichroismus* im langwelligen Gebiete positiv, im kurzwelligen negativ. Besonders interessante Verhältnisse ergaben sich beim Silber. Diese Spiegel wurden, wie die meisten anderen, durch Eintrocknen von Solen hergestellt. Die optische Anisotropie war aber je nach dem verwendeten Sol völlig verschieden, wenn auch stets der genannte Vorzeichenwechsel des Dichroismus stattfand. Bei Benutzung feinteiliger, gelbbrauner Sole lag dieser Umkehrpunkt im Blaugrün, bei violetten Spiegeln im Hellgrün, bei blauen im Orange und bei grünen im Rot. Dies Verhalten ist das gleiche wie das des Silbers in den durch Kathodenzerstäubung erhaltenen KUNDTschen Spiegeln (12), in den von AMBRONN (13) gefärbten Pflanzenfasern usw. und vor allem in den von WEIGERT (14) durch Belichten mit linear polarisiertem Lichte dichroitisch gemachten Photochloridschichten. Es ist dies auch das Verhalten, das nach den Berechnungen von RUMPELT das feinfaserige Silber haben soll. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß es sich in allen diesen Fällen um feinfaseriges bzw. in verschiedenen Richtungen verschieden dicht gelagertes Silber handelt. Es scheint nicht nötig, besondere Modifikationen anzunehmen (13). Ebenso wie beim WEIGERT-Effekt an Farbstoffkollodiumschichten die Doppelbrechung sich aus dem Dichroismus ergibt, ergibt sich hier der komplizierte Verlauf des Dichroismus aus

der Tatsache, daß das kolloide Silber der Träger der Anisotropie ist. Die Verschiedenheiten der Lage des Dichroismusnullpunktes erklären sich dann aus der Anwesenheit von Silber verschiedenen Dispersionsgrades bzw. verschiedener Form und Lagerung. Die farbstoffhaltigen Schichten WEIGERTS verhalten sich, als ob ein Überschuß von Farbstoffmolekülen in einer Richtung vorhanden sei. Es scheint trotz der Erwägungen WEIGERTS (14a) nicht unwahrscheinlich, daß dies dadurch zustande kommt, daß in erster Linie die Moleküle ausbleichen, die so stehen, daß sie die zur Belichtung benutzte Schwingungsrichtung stark absorbieren. Natürlich ist das nur ein Bild in groben Zügen. Es liegt nahe, auch in den Photochloridschichten dichroitische, d. h. längliche Silberpartikelchen als schon von vornherein anwesend anzunehmen. Doch würde dies dazu führen, daß stets die Absorption für das beleuchtende Licht (nach Richtung und Frequenz) abnehmen müßte. Für Blaubelichtung ist dies aber nach WEIGERTS Messungen nicht durchweg der Fall. Vielmehr verhalten sich die Schichten so, als ob schließlich sowohl bei Rot- als auch bei Blaubelichtung längliche Teilchen senkrecht zu der Schwingungsrichtung des beleuchtenden Lichtes stünden. Dies könnte dadurch zustande kommen, daß das Licht die Elektronen der Silberpartikelchen stets nur in Richtung seines elektrischen Vektors ausschleudert und dadurch nur an diesen Seiten liegende Ag-Atome in Ionen umgewandelt werden. Dies würde eine Abnahme des Durchmessers der Ag-Teilchen nur in einer Richtung, d. h. ein Länglichwerden bedeuten.

Natürlich soll hier nur eine Möglichkeit angedeutet werden.

Neuere Versuche mit K. COPER (15) haben gezeigt, daß Belichtung von Photochlorid mit zirkular polarisiertem Licht imstande ist, zirkularen Dichroismus und optische Aktivität zu erzeugen, die den gleichen Vorzeichenwechsel zeigen wie die lineare Anisotropie. Wie es sich dort um länglich asymmetrischen Bau oder Lagerung handelt, dürfte es sich hier um schraubenförmig asymmetrische Anordnungen von Silberatomen handeln.

4. Mechanisch erzeugte Anisotropie von Oberflächen harter Stoffe wie Glas.

Die mechanische Erzeugung einer Anisotropie in den Farbstoffen erscheint in Anbetracht ihrer Plastizität verständlich. Überraschend ist jedoch die Tatsache, daß auch solch harte Substanzen, wie Glas durch Reiben anisotrop gemacht werden können. Natürlich können dabei nur sehr dünne Schichten beeinflusst werden, sodaß direkt keine optische Anisotropie nachzuweisen ist. Sehr leicht gelingt dies jedoch dadurch, daß man Methylenblau darauf zur Abscheidung bringt. Bringt man z. B. auf eine Glasplatte, die man in einer Richtung gerieben hat, eine alkoholische Methylenblaulösung und läßt sie rasch verdunsten, so absorbiert der so erhaltene Spiegel das senkrecht zur Reibrichtung schwingende Licht sehr viel stärker als das parallel

dazu schwingende. Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Wirkung unabhängig von irgendwelchen verunreinigenden Oberflächenschichten ist. Nach Versuchen mit K. COPER ist stundenlanges Kochen in Chromschwefelsäure, bei Quarzglas sogar leichtes Glühen ohne Einfluß. Fast auf allen harten Substanzen, seien sie nichtmetallisch oder metallisch, anorganischer oder organischer Zusammensetzung, läßt sich diese Oberflächenanisotropie erzeugen. Bei leicht rekrystallisierenden Substanzen verschwindet sie verständlicherweise leicht. An anderer Stelle wird ausführlicher darüber berichtet werden. Nicht nur Methylenblau, sondern auch Neutralrot ist sehr geeignet zum Nachweis der Oberflächenanisotropie, doch tritt der Dichroismus der aus alkoholischer Lösung durch beschleunigte Verdunstung erhaltenen Spiegel erst auf, wenn Wasser darauf niedergeschlagen und rasch wieder verdampft wird. Am einfachsten ist dies durch Hindurchziehen durch eine Flamme auszuführen. Es ist verständlich, daß eine derartige Oberflächenanisotropie des Glases imstande ist, eine auf ihr geriebene Schicht Neutralrot oder Methylenblau nach starkem Behauchen zu orientieren und so einen Umschlag des Dichroismusvorzeichens zu bewirken. Auch mesomorphe (krystallinflüssige) Stoffe können durch geriebene Glasoberflächen gerichtet werden.

Überblick.

Zusammenfassend sei noch einmal gesagt: Der Verlauf von Dichroismus und Doppelbrechung ist aus der Dispersionstheorie abzuleiten. Im Falle eines einfachen Dichroismus wird im röteren Gebiete die stärker absorbierte Schwingung stärker, im blauen Gebiete schwächer gebrochen als die schwach absorbierte. Diese Regel wurde bestätigt gefunden bei einer Anzahl von Solen mit nichtkugelförmigen Teilchen, sowie bei ca. 50 mechanisch anisotrop gemachten Farbstoffen. Dieser Polierdichroismus beruht wahrscheinlich auf Gleitungen und ist meist positiv. Die deformierten Farbstoffe zeigen die verschiedensten Umlagerungen (Rekrystallisationen). Auch in anorganischen, stark absorbierenden Stoffen läßt sich durch Polieren Anisotropie erzeugen. Bei Silber hängt diese von der Teilchengröße ab. Bei den meisten anorganischen und organischen festen Stoffen läßt sich in der Oberfläche eine durch Methylenblau oder Neutralrot nachweisbare Anisotropie erzeugen.

Literatur:

1. I. KÖNIGSBERGER, Habilitationsschrift, Freiburg 1900. S. 21.
2. Vgl. z. B. H. M. HANSEN, Ann. d. Phys. **43**, 169. 1914.
3. F. WEIGERT, Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. **21**, 487. 1919.
4. H. ZOCHER, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 293. 1921; a) KEESER und ZOCHER, Kolloidchem. Beih. **17**, 198. 1923.
5. DIESELHORST und FREUNDLICH, Phys. Zeitschr. **16**, 419. 1915.

6. H. NEUBERT, Kolloidchem. Beih. 20, 244. 1925.
7. BREWSTER, Pogg. Ann. 69, 552. 1846.
8. HAIDINGER, Pogg. Ann. 76, 99. 1849; 81, 572. 1850.
9. V. SEHERR-THOSS, Wied. Ann. 6, 270. 1879.
10. siehe z. B. H. MARK, Zeitschr. f. Krystallographie 61, 75. 1924.
11. H. RUMPELT, Dissertation. Leipzig 1908.
12. H. KAUTSKY und G. HERZBERG, Zeitschr. f. anorg. Chem. 147, 81. 1925.
13. Vgl. A. FREY, Naturwissenschaften 13, 403. 1925.
14. F. WEIGERT, Ann. d. Phys. 63, 681. 1920; a) Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. 21, 623. 1919.
15. H. ZOCHER und K. COPER, Ber. d. Preuß. Akad. 23, 426. 1925.

Welche Aussichten bietet das Berginverfahren für die deutsche Ölversorgung?

VON MANFRED DUNKEL und MYRON HEYN, Breslau.

Deutschland zeichnet sich vor den meisten Kulturländern durch einen außerordentlich geringen Verbrauch an Mineralölen auf den Kopf der Bevölkerung aus. Während der Amerikaner pro Jahr 860 l Öl und der Engländer 120 l Öl konsumiert, ist in Deutschland die Zahl nur 10 Liter.

Das wird sich bald ändern. Zur Zeit werden in Deutschland zur Erzeugung mechanischer Energie noch viel mehr feste Brennstoffe verwendet als im Ausland. Ein Grund hierfür ist das Fehlen größerer geeigneter Ölquellen, ein zweiter die geringere Entwicklung vieler ölverbrauchender Wirtschaftszweige als Folge der schwierigen äußeren Verhältnisse in den letzten 10 Jahren. Ferner ist daran zu erinnern, wie weit wir hinter anderen Staaten im Automobilwesen zurückgeblieben sind. Sobald sich aber die Lage bei uns stabilisiert haben wird, ist zu erwarten, daß die wirtschaftlichere Kraftzeugung aus Öl an Boden gewinnt.

Es muß sehr bedenklich stimmen, daß wir schon jetzt zur Deckung unseres vergleichsweise kleinen Konsums auf die Einfuhr angewiesen sind. Diese erfährt dazu in logischer Folge der oben angedeuteten Entwicklung von Jahr zu Jahr eine gewaltige Steigerung¹⁾ und dürfte bei einem endgültigen Überdenken der Wirtschaft in normale Bahnen zu einer bisher ungeahnten Belastung unserer Handelsbilanz werden.

Unsere eigenen Erdöl- und Schieferlager sind viel zu gering, als daß sie jemals eine entscheidende Rolle in unserer Ölversorgung spielen könnten. Die deutsche Industrie hat daher schon seit langem versucht, die Kohle zur Ölproduktion heranzuziehen.

Besonders geeignet sind einzelne Braunkohlensorten, doch kann auch hier die Menge gewinnbarer Öle dem Konsum nicht die Wage halten. Unabhängig von der Einfuhr kann Deutschland (und mit ihm die meisten europäischen Länder) erst werden, wenn es gelingt, die Steinkohle zur Basis der Ölversorgung zu machen.

Vor dem Kriege stand als einzige Ölquelle aus Steinkohlen der Kokereiteer zur Verfügung. In den folgenden schwierigen Zeiten wandte man die Aufmerksamkeit auch der Tieftemperaturverkokung zu, besonders da optimistische Rechner feststellten,

¹⁾ Im ersten Halbjahr 1925 stieg die Einfuhr gegenüber der Vergleichszeit 1924 an Rohöl um das Sechsfache, an Benzin um über das Doppelte, an Leuchtöl um fast das Doppelte.

daß dieses Verfahren unseren gesamten Ölbedarf decken könnte.

Leider ist dies aber nicht der Fall, da die Voraussetzung nicht erfüllt wird, daß die so erzeugten inländischen Produkte den ausländischen an Qualität gleichkommen. Abgesehen vom Benzol, das in den Kokereien zu rund 1% der durchgesetzten Kohle anfällt, sind alle bisher in Deutschland aus Steinkohle gewonnenen Öle minderwertig. Wenigstens vom Standpunkte der Brennstoffwirtschaft.

Und nicht die Produktion niedrigklassiger Heizöle muß unser Ziel sein, davon haben wir schon jetzt mehr, als wir brauchen. Sie sind es auch nicht, die unsere Einfuhr belasten. Es ist vielmehr erforderlich, aus heimischen Mitteln Qualitätsöle zu gewinnen, insbesondere Motorenbetriebsstoffe und Schmieröle, die den vierfachen Preis von Heizölen erzielen.

Neben Kokerei und Schwelanlage steht als weiteres Verfahren zur Ölgewinnung aus Kohle die Verflüssigung nach BERGIUS zur Verfügung¹⁾. Der Berginprozeß unterscheidet sich von den anderen Wegen schon auf den ersten Blick durch eine viel höhere Ausbeute. Durchschnittlich verhält sich die Menge flüssiger Brennstoffe aus Kohle beim Verkoken, Verschwelen und Berginisieren wie 2,5 : 8 : 45.

Da es aber, wie gesagt, weniger auf die Rohöle ankommt, als auf die Qualität der einzelnen Produkte, kann diese an sich sehr erfreuliche Tatsache nicht allein zur Grundlage der Beurteilung gemacht werden.

Die Fragestellung muß vielmehr auch hier lauten:

In welchen Mengen entfallen die einzelnen Sorten?

Wie sind diese Öle beschaffen?

Wie eignen sie sich für den Explosionsmotor, für den Verbrennungsmotor, als Schmieröl?

Was bisher über diese Punkte veröffentlicht worden ist, hat lediglich den Charakter von Tastversuchen²⁾.

¹⁾ F. BERGIUS, D.R.P. 301 231 (1913); Glückauf 61, 1317, 1353. 1925; F. FISCHER und FREY, Brennstoffchem. 6, 69. 1925.

²⁾ H. TROPSCH und W. TER-NEDDEN, Brennstoffchem. 6, 143. 1925; H. G. SHATWELL und J. J. GRAHAM, Fuel 4, 25, 75, 127. 1925; H. G. SHATWELL, Journ. of chem. ind. 44, 471 T. 1925; J. J. GRAHAM, Coll. Guard 130, 973. 1925.

Das Schlesische Kohlenforschungsinstitut hat es daher als besonders bedeutungsvoll betrachtet, daß sich ihm im Frühjahr 1925 die Gelegenheit bot, größere Mengen einwandfreie Berginöle zu verarbeiten.

Die Verflüssigung selbst wurde bei den Berginwerken in Mannheim-Rheinau unter unserer Kontrolle durchgeführt. Die Kohle wird dort mit rund 5 Gewichtsprozenten Wasserstoff bei 460° und 150 Atm. Druck durch die Versuchsapparatur gepreßt. Zur Erleichterung des Einführens und zur Verhinderung von Koksansätzen wird das Rohmaterial, dem einige Prozent Eisenoxyd beigegeben sind, mit Öl zu einer Paste verknetet. Das Pasteöl kann aus dem Prozeß selbst gewonnen werden.

Es leuchtet ein, daß eine Anlage, die im kontinuierlichen Betrieb große Mengen Kohle durchsetzt, gewaltige konstruktive Schwierigkeiten bietet. Die Art, wie diese in Rheinau überwunden sind, zwingt jedem Besucher größte Bewunderung für den Erfinder und seine Mitarbeiter ab.

Wir greifen etwas vor, wenn wir jetzt gleich zu unseren Ergebnissen übergehen, da wir bisher noch nicht veröffentlicht haben, wie wir zu ihnen gelangt sind. Dies wird in Kürze an anderer Stelle geschehen.

Das in unserer Gegenwart verarbeitete Material, eine niederschlesische Flammkohle, enthielt 17,7% Asche und etwa 15% nichtverwertbare „Faserkohle“¹⁾, war also denkbar ungeeignet. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß die Ölausbeute nur 36,5% betrug, bezogen auf Rohkohle. Normalerweise ist die Ergiebigkeit höher. So lieferte z. B. eine nach unseren Vorschlägen zweckmäßig aufbereitete Kohle derselben Grube im kleinen 55% Öl.

Die völlige Erfassung der Öle ist nicht ganz leicht, da das schwarze teerige Rohprodukt, der „Ablauf“, noch die nicht verflüssigten Teile und die Asche enthält. In der Praxis wird man auch niemals, wie wir, alles Öl gewinnen können, sondern muß mit einem Verlust von 4–5% der höheren Fraktionen rechnen.

Im einzelnen ist die Zusammensetzung der von uns aus 74,6 kg Ablauf gewonnenen Öle:

Kochpunkt	% der Kohle	Enthält % Phenole	verlustfrei % Basen	Ausgangsmaterial für
Gasbenzin	3,4	—	—	} Leichtbenzin
— 180° (760 mm)	3,8	18,0	1,3	
180–220° (760 mm)	5,5	34,2	4,6	} Schwerbenzin
— 150° (15 mm)	1,7	14,1	4,5	
150–230° (15 mm)	6,5	4,6	3,5	} Treiböl
160–250° (10 ⁻³ mm)	3,8	0,5	3,5	
Pech	9,3	—	—	} Schmieröl
Verlust bei der Aufarbeitung der Öle . . .	2,5	—	—	
	36,5			

¹⁾ „Faserkohle“ (Fusain) ist ein Gefügebestandteil der Steinkohle, der durch besonders geringe Teer- und Gasausbeute charakterisiert ist. Bei der Verkokung liefert die Faserkohle einen sandigen Koks.

Die Rohöle verteilen sich, wie nicht anders zu erwarten, ziemlich gleichmäßig über alle Fraktionen. Öle im engeren Sinne, also Destillate, sind 25,7%.

Bei der Berechnung dieser Zahlen ist das Pasteöl bereits abgezogen.

Als erste, ungeheuer wichtige Tatsache fällt die geringe Menge besonders an hochsiedenden Phenolen auf.

Wir erinnern daran, daß Urteer bis zu 50% Phenole mit sich führt und der Prozentgehalt mit steigendem Kochpunkt zunimmt. Gerade diese höheren Homologen, die in den Berginölen fast verschwinden, sind für die Wertlosigkeit des Urteers ausschlaggebend.

An und für sich ist es zu bedauern, daß bei der Verflüssigung der Kohle überhaupt Phenole entstehen, da deren Entfernung die Verarbeitung verteuert, ohne einen entsprechenden Gewinn abzuwerfen. Jede Erniedrigung der Ausbeute an sauren Ölen wäre daher ein großer Fortschritt.

Es ist aber ein nicht zu unterschätzender Vorteil, daß 60–70% der Phenole Carbonsäure und Kresole sind. Für diese Produkte ist ein, wenn auch beschränkter Markt vorhanden, ganz im Gegensatz zu den höheren Homologen, die bis jetzt nur durch Verheizen aus der Welt geschafft werden können.

Bis jetzt. Vielleicht gelingt es bei den höheren Berginphenolen eher als beim Urteer, bessere Verwertungen zu finden, da sie sich chemisch viel, viel günstiger verhalten, weniger oxydabel sind und nicht verharzen. Besonders fehlen auch die merkwürdigen schwachen Phenole, die bei der Erforschung des Urteers dem Experimentator so viele Schwierigkeiten bereiten.

Bei den Basen ist das Bild leider nicht so relativ günstig. Die wertvollsten niedrigsiedenden Denaturierungsbasen fehlen ganz. Einen Ausgleich hierfür bietet die Anilin-Toluidinfraktion, in der die primären Basen etwa ein Drittel ausmachen.

Weit wichtiger als diese Stoffe sind die Neutralöle. Wie Elementaranalyse und Dichte zeigen, sind sie vorwiegend aromatischer Natur, abgesehen von den niedrigst siedenden Anteilen. Von den Ur- und Kokereiteerölen sind die Berginneutralöle scharf unterschieden durch das (annähernde) Fehlen von Cumaronen und Indenen. Überhaupt scheinen die polymerisierbaren und verharzenden Verbindungen gegenüber den anderen Teeren stark zurückzutreten. Die Neutralöle zeichnen sich durch einen angenehmen, milde aromatischen Geruch aus. Bemerkenswert ist der geringe Schwefelgehalt.

Als Betriebsstoffe für Explosionsmotoren sind die Fraktionen bis 220° anzusehen. Die Ausbeute an Gasbenzin ist gut. Das Rohbenzin riecht etwas

stechend. Dieser Geruch verschwindet bei einmaligem Waschen mit Schwefelsäure. Der Waschverlust ist minimal. In diesen niedrigsten Ölen sind reichlich Aliphaten vorhanden.

Die Ölbenzine nehmen mit steigendem Kochpunkt an Menge zu, so daß dem Berginbenzin leichtsiedende Stoffe aus anderen Prozessen zuzumischen sind, um Produkte von den üblichen Siedekurven zu erzielen. Wir denken besonders an Kokereibenzol, das verhältnismäßig wenig höher siedende Begleiter hat, die sich außerdem bei der Raffination unangenehm verhalten.

Die entsprechenden Fraktionen der Berginöle sind groß, ihnen fehlen die verharzenden Stoffe; sie sind daher eine hervorragende Ergänzung des Kokereibenzols. Ihre aromatische Natur macht sie für den Motor besonders wertvoll.

Man kann schon jetzt sagen, daß das katastrophale Versagen der Urteerbenzine im Motor sich bei den Berginbenzinen nicht wiederholen wird, sondern daß der endgültigen Entscheidung durch den Fahrversuch mit Ruhe entgegengesehen werden kann

Die nächsthöheren Fraktionen macht ein niedriger Zündpunkt und hoher Heizwert für den Verbrennungsmotor geeignet. Die wichtige Frage, ob man in ihnen die sauren Öle belassen kann, glauben wir auf Grund des günstigen chemischen Verhaltens der höheren Phenole und des aromatischen Charakters der Neutralöle bejahen zu können. Maßgebend ist natürlich auch hier der praktische Versuch.

Leuchtöle, deren Bedeutung ohnehin abnehmen wird, kann uns das Berginverfahren nicht liefern, da die Produkte zu wasserstoffarm sind. Eher dagegen Putzöl.

Über die Zweckmäßigkeit der Verwendung der Mittelfractionen als Gasöl können wir noch nichts sagen. Wir glauben aber, daß die chemische Zusammensetzung der Berginöle es ganz generell nicht empfiehlt, sie Niederdruck-Krackprozessen zu unterwerfen.

Bei dieser Gelegenheit sei die Frage angeschnitten, ob es in Deutschland bei den hohen Ölpreisen überhaupt rentabel ist, flüssige Kohlenwasserstoffe thermisch zu zersetzen, wenn nicht sehr hohe Ausbeuten an leichtsiedenden Produkten zu erwarten sind.

Die viscosen höchsten Fraktionen scheiden neben etwas Paraffin einen krystallinen Satz von aromatischen Substanzen aus (Carbazol, Phenanthren, Anthracen usw.).

Wir sind im Zweifel, ob diese Stoffe aus der Kohle stammen. Auf unseren ausdrücklichen Wunsch ist als Pasteöl ein Berginöl verwendet worden, das bereits dreimal mit der im Hauptversuch durchgesetzten Kohle berginisiert worden war. Es läßt sich aber unter bestimmten Annahmen vorstellen, daß trotzdem bei unseren Versuchen noch geringe Reste des ursprünglich zum Verpasten benutzten Kokereiteers vorhanden waren.

Die Zusammensetzung der höheren Fraktionen des Ablaufs wird verständlicherweise sehr stark durch das Pasteöl beeinflußt. Es ist ein Unterschied, ob man Kokereiteer oder Schwelteer oder Berginöl oder Erdölrückstände verwendet. Je nach der beabsichtigten weiteren Verwertung wird man von Fall zu Fall das Zweckmäßigste auszuwählen haben.

Wir können daher nicht sagen, ob der Aufarbeitung der höchsten Fraktionen auf Schmieröle stets so große Schwierigkeiten entgegenstehen werden, wie bei dem von uns untersuchten Ablauf.

Ein Ergebnis ist aber sicher: Berginschmieröle werden keinesfalls Erdölprodukten gleichen. Das verhindert der hohe Gehalt an Aromaten.

Mit steigendem Kochpunkt nimmt der Waschverlust mit konz. Schwefelsäure stark zu, so daß schließlich die Raffination unwirtschaftlich wird. Eine Reinigung ist aber unbedingt erforderlich, wenn Edelprodukte erzeugt werden sollen. Da FULLER-Erde versagt, und schweflige Säure nur unter bestimmten, praktisch kaum möglichen Bedingungen zum Erfolg führt, haben wir aus den Ölen zunächst die Asphaltstoffe durch Fällung mit Benzin entfernt und nur den Extrakt mit Schwefelsäure behandelt.

Auch dann bleibt der Waschverlust hoch. Die Beständigkeit der Raffinate ist bei Zimmertemperatur gut, läßt aber in der Hitze zu wünschen übrig. Die Viscositätskurve ist wenig befriedigend.

Wenn die von uns gewonnenen Produkte auch besser sind als Teerfettöle, so erreichen sie doch nicht die Qualität von Mineralschmierölen. Als zweitklassige Ware müßten die Berginschmieröle bedeutend billiger sein, und es fragt sich daher, ob sich eine Verarbeitung auf dem eingeschlagenen Wege bei dem großen Raffinationsverlust noch lohnt.

Wir halten es aber nicht für unmöglich, daß eine gute wirtschaftliche Reinigung durchführbar ist, nur müssen entsprechend der anderen Zusammensetzung auch andere Wege, als bisher üblich, eingeschlagen werden.

Wir lehnen es ab, unsere Ergebnisse zu verallgemeinern, wir haben nur Öl aus einer einzigen Kohle mit einem einzigen Pasteöl untersucht. Anderes Ausgangsmaterial kann auch ganz andere Verhältnisse zeitigen.

Die Verflüssigung der Kohle nach BERGIUS wird in der Literatur gewöhnlich als „Hydrierung“ bezeichnet. Das ist sie nach unseren Ergebnissen nicht, wir haben diesen Ausdruck auch stets vermieden. Wohl ist das Reaktionsprodukt wasserstoffreicher und sauerstoffärmer als die Ausgangskohle, Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindungen findet aber nicht statt. Der Berginablauf ist als ein allerdings sehr schonend hergestellter Crackteer zu bezeichnen. Keinesfalls ist er jedoch dem Urteer gleich zu setzen, dessen zahllose

unangenehme Eigenschaften er nicht aufweist, abgesehen von dem Vorwiegen aromatischer Verbindungen.

Bei dem zweifelhaften Wert der schweren Öle wird die Wirtschaftlichkeit des Berginverfahrens von den leichtsiedenden Fraktionen getragen. Ziel muß sein, die Ausbeute an ihnen zu steigern.

Wir halten den Prozeß für die wertvollste und wichtigste Erfindung auf dem Gebiete der Kohle-

veredlung. Bei dem augenblicklichen Stand der Entwicklung bedeutet aber der Bau einer Großanlage zweifellos ein erhebliches Risiko, das nur von den wenigsten privaten Stellen getragen werden könnte. Andererseits ist ein solcher Großversuch unbedingt erforderlich, um ein abschließendes Urteil zu ermöglichen.

Bei der großen nationalen Bedeutung des Problems wäre es deshalb zu wünschen, daß der Staat fördernd eingriffe.

Neuere Forschungen über das Verhalten von Eisen und Stahl in der Kälte und Wärme.

Von F. KÖRBER und A. POMP, Düsseldorf.

Die Kenntnis der Eigenschaften eines Werkstoffes bei Raumtemperatur reicht zur Beurteilung seiner Brauchbarkeit in praktischen Betrieben vielfach nicht aus. Zahlreiche Konstruktionsteile müssen bei Wärmegraden arbeiten, die teils oberhalb, teils unterhalb Raumtemperatur liegen. Mit der Fortentwicklung des Maschinenbaues sind die Temperaturen, denen die Baustoffe ausgesetzt sind, ständig gewachsen und damit die Anforderungen, die an die Werkstoffe vor allem in der Wärme gestellt werden. Als von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang der Bau von Hoch- und Höchstdruckkesseln, die Ausgestaltung der Heißdampf- und Gasmaschinen und -Turbinen zu nennen. Ferner sind starken mechanischen Beanspruchungen bei noch höheren Temperaturen zuweilen Druckgefäße für die chemische Industrie ausgesetzt. Andere Konstruktionsteile arbeiten vornehmlich bei tiefen Temperaturen. Es sei nur an Teile von Kältemaschinen erinnert, ferner an solche Maschinenteile und Werkzeuge, die ungeschützt bei strengster Winterkälte starken mechanischen Beanspruchungen, darunter auch den besonders gefährlichen Stoß- und Schlagwirkungen Widerstand leisten müssen.

Günstige Eigenschaften der Werkstoffe bei Raumtemperatur bieten keineswegs eine Gewähr für deren Eignung für Werkstücke, die bei höherer oder niedrigerer Temperatur arbeiten sollen. Die allgemein bekannte Erfahrung der Häufung von Achs- und Schienenbrüchen in der kalten Jahreszeit, die vielfach gemachte Beobachtung, daß schwere Zugketten, z. B. Schiffsankerketten, Förderketten der Braunkohlentagebaue, nach langen, einwandfreien Laufzeiten bei strenger Kälte plötzlich zu Bruch gehen, sind mit ihren folgeschweren Störungen Belege dafür. Hieraus erhellt die Wichtigkeit einer gründlichen Erforschung der Eigenschaften des Werkstoffes in der Kälte und Wärme für weite Gebiete der Technik. Auch das Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung hat dieser Frage in hohem Maße seine Aufmerksamkeit geschenkt und sich im Laufe der letzten Jahre eingehend mit dem Studium der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Eisen und Stahl beschäftigt. Die Untersuchungen sind zu einem gewissen Abschluß gelangt, so daß es möglich ist, sich ein Bild von dem Verhalten der

wichtigsten Werkstoffe bei höheren und niedrigeren Temperaturen zu machen.

Als Gütemaßstab für das mechanische Verhalten eines Werkstoffes in der Technik dienen in erster Linie die im Zugversuch gewonnenen Festigkeitseigenschaften. Ein Probestab von zylindrischer oder rechteckiger Form wird in besonderen Maschinen einer axialen Zugbelastung bis zum Bruch ausgesetzt. Die Höchstlast, die der Stab bezogen auf die Einheit seines ursprünglichen Querschnitts zu tragen vermag, die Zugfestigkeit, wird in der Regel, allerdings unter Berücksichtigung bestimmter, willkürlich festgesetzter Sicherheitsfaktoren zur Grundlage der Festigkeitsberechnungen von Konstruktions- und Maschinenteilen gewählt. In neuerer Zeit tritt bei der Beurteilung der Werkstoffe immer mehr die sog. Fließ- oder Streckgrenze in den Vordergrund, worunter das spezifische Belastungsmaß des Werkstoffprobestabes verstanden wird, bei dem mit ständig steigender Belastung die überelastischen Formänderungen beginnen. Die beste Berechnungsgrundlage für den Konstrukteur würde die Elastizitätsgrenze darstellen, die die Grenzbelastung angibt, bei deren Überschreitung die ersten mit den empfindlichsten Feinmeßapparaten nachweisbaren bleibenden Formänderungen an der Probe festzustellen sind. Ihrer Ermittlung in der laufenden Werkstoffprüfung stehen bei der Umständlichkeit und Schwierigkeit der Messungen wenigstens vorläufig noch große Hemmnisse im Wege. Da auch die Definition bzw. Bestimmung der Fließgrenze bei gewissen Werkstoffen nicht ganz einfach, insbesondere nicht frei von einer gewissen Willkür ist, kann es nicht wundernehmen, wenn in der betriebsmäßigen Werkstoffprüfung die durch den einfachen Zerreißversuch zu ermittelnde Zugfestigkeit als die grundlegende Festigkeitseigenschaft gilt, so stark auch die Bedenken sind, die gegen sie bestehen.

Gleichzeitig mit den Festigkeitseigenschaften liefert der Zerreißversuch in den auftretenden Gestaltsänderungen ein Maß der Formänderungsfähigkeit des Werkstoffes. Die prozentuale Verlängerung des zylindrischen oder prismatischen Teiles der Probe wird als Dehnung, die Querschnittsverminderung an der Bruchstelle als Bruch-einschnürung bezeichnet. Diese Eigenschaftswerte messen also das Formänderungsvermögen des

Werkstoffes und gestatten damit ein Urteil über dessen Zähigkeit bzw. Sprödigkeit. Eine wesentliche Ergänzung hat die Zähigkeitsprüfung der metallischen Baustoffe durch die Kerbschlagbiegeprobe erfahren, bei der ein einseitig gekerbter Vierkantstab von bestimmten Abmessungen durch den Schlag eines Fallgewichtes zerbrochen wird; der während des Bruchvorganges verzehrte Arbeitsbetrag ist ein Maß für den Widerstand, den der Werkstoff der Ausbreitung des vom Kerbgrunde ausgehenden Bruches entgegengesetzt, er mißt die Kerbzähigkeit des Werkstoffes. Diese Prüfung gestattet, Unterschiede zwischen verschiedenen Werkstoffen oder zwischen Proben des gleichen Werkstoffes jedoch nach vorhergegangener Behandlung, die eine Änderung des inneren Gefügebauens zur Folge hat, hinsichtlich ihrer Zähigkeit aufzudecken, die der einfache Zerreißversuch nicht erkennen läßt.

Bei den meisten Metallen ist die Temperaturabhängigkeit ihrer mechanischen Eigenschaften dadurch gekennzeichnet, daß die Festigkeit, gemessen durch Zugfestigkeit, Fließgrenze oder Elastizitätsgrenze mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten sinkt, während Dehnung und Einschnürung zunehmen. Schon seit Jahrzehnten ist bekannt, daß Stahl, besonders die weicheren Qualitäten, hinsichtlich der Veränderung der im Zerreißversuch gewonnenen Eigenschaftswerte eine abweichende Stellung einnimmt.

Während Elastizitäts- und Streckgrenze durchaus normal mit wachsender Versuchstemperatur stetig zu niedrigeren Werten sinken, zeigen die Kurven, die die Zugfestigkeit des geglähten Stahles in Abhängigkeit von der Bestimmungstemperatur darstellen, folgenden abweichenden Verlauf. Von Raumtemperatur oder auch noch niedrigeren Temperaturen ausgehend, nimmt die Zugfestigkeit zunächst ab, beginnt aber bei Temperaturen, die je nach dem Kohlenstoffgehalt zwischen etwa $+50$ und $+200^\circ$ schwanken, wieder anzusteigen. Zwischen 200 und 350° wird ein Höchstwert erreicht, und bei weiter steigender Prüftemperatur fällt die Kurve ganz entsprechend dem Verlauf bei den übrigen Metallen ab. Die Dehnungs- und Einschnürungskurven nehmen einen nahezu reziproken Verlauf, indem den Höchstwerten der Zugfestigkeit Mindestwerte der Einschnürung bei nahezu gleichen Temperaturen, solche der Dehnung bei in der Regel etwas tiefer gelegenen Temperaturen entsprechen. In dieser Verminderung der Formänderung des Eisens in der Blauwärme, d. h. in dem Temperaturgebiet, in dem die blanke Oberfläche blaue Anlauffarbe zeigt, hat man vielfach den Grund für die Blaubruchigkeit oder Blausprödigkeit des Stahles erblickt. Unter dieser bekannten und gefürchteten Erscheinung wird die gefährliche Sprödigkeitssteigerung verstanden, welche die Folge einer mechanischen Bearbeitung des Stahles in diesem Temperaturgebiet ist¹⁾.

¹⁾ Vgl. F. KÖRBER u. A. DREYER, Über Blaubruchigkeit und Altern des Eisens. Mitt. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. 2, 59. 1921.

Dieser Auffassung, daß dem Eisen in der Blauwärme eine besondere Sprödigkeit zuzuschreiben sei, stehen aber die Ergebnisse der Untersuchung der Kerbzähigkeit bei höheren Temperaturen entgegen, die übereinstimmend ergeben haben, daß in jenem Temperaturbereich dem Stahl im allgemeinen sogar höhere Kerbzähigkeitswerte eigen sind als bei Raumtemperatur.

Entgegen dem bei fast allen untersuchten Stahlsorten im wesentlichen übereinstimmend gefundenen Verlaufe der Kurve der Temperaturabhängigkeit der aus dem Zugversuch gewonnenen mechanischen Eigenschaften zeigt ein Vergleich der von verschiedenen Forschern hinsichtlich des Temperaturverlaufs der Kerbzähigkeit gefundenen Ergebnisse wenig befriedigende Übereinstimmung. Allgemein war nur festzustellen, daß bei sehr tiefen Temperaturen die Kerbzähigkeit durchweg praktisch gleich Null ist. Stets zeigte sich, daß sie mit steigender Temperatur zunimmt, einen Höchstwert durchläuft und darauf rasch wieder abfällt. Bei Ausdehnung der Bestimmungen zu Temperaturen oberhalb 400 bis 500° wurde immer ein sehr bedeutender Wiederanstieg der Kerbzähigkeitswerte festgestellt. Die Änderungen bei derartig hohen Temperaturen sollen im Rahmen dieser kurzen Darstellung nicht weiter besprochen werden. Auffällig ist, daß der Höchstwert der Zähigkeit nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden ist, sondern bald bei höheren, bald bei niedrigeren Wärmegraden beobachtet wird.

Auf eine systematische Klärung der Ursachen dieses Verhaltens zielten die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in den letzten Jahren in dieser Richtung durchgeführten Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften verschiedener Stahlsorten in erster Linie ab; über einige Ausschnitte aus dieser Untersuchungsreihe, die wichtigsten Ergebnisse und einige für die Praxis daraus zu ziehende Folgerungen und schließlich einen Ansatz, Einblick in den inneren Mechanismus der beobachteten Vorgänge zu gewinnen, soll nunmehr kurz berichtet werden.

Die Arbeiten haben ihren Ausgang genommen von einer Untersuchung der Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Stahlguß mit der Temperatur. Die ausgedehnte Verwendung von Stahlguß zu Konstruktionsteilen im Maschinenbau, in dem er ständig wachsenden Beanspruchungen bei höheren Temperaturen ausgesetzt wird, gaben Anlaß hierzu.

Dieser Werkstoff zeigt im ursprünglichen Gußzustand bei meist befriedigender Zugfestigkeit nur ein recht mäßiges Formänderungsvermögen. Der hierdurch angedeutete Mangel an Zähigkeit tritt bei der Kerbschlagprobe in aller Schärfe hervor, indem der Arbeitsverbrauch beim Zerbrechen einer eingekerbten Probe nur sehr klein ist. Die Ursache dieser wenig befriedigenden mechanischen Eigenschaften liegt im grobkristallinen Gefügestand des gegossenen Werkstoffes. Durch eine geeignete

Glühbehandlung, bei der die Umwandlungstemperatur des betreffenden Stahles überschritten werden muß, und die nachfolgende Abkühlung nicht zu langsam erfolgen darf, kann man den Gefügestand derartig verändern, daß eine wesentliche Verbesserung aller mechanischen Eigenschaften, vornehmlich aber der Kerbzähigkeit eintritt. Eine sachgemäße Glühbehandlung der Gußstücke muß demgemäß heute unbedingt gefordert werden, sofern es sich um hochbeanspruchte Konstruktions- oder Maschinenteile handelt. Gerade in der Kerbschlagprobe besitzt man ein ausgezeichnetes Mittel zur Beurteilung des Erfolges der Glühbehandlung des Werkstoffes; eine Steigerung des häufig zwischen 1 und 2 mkg/qcm liegenden Arbeitsver-

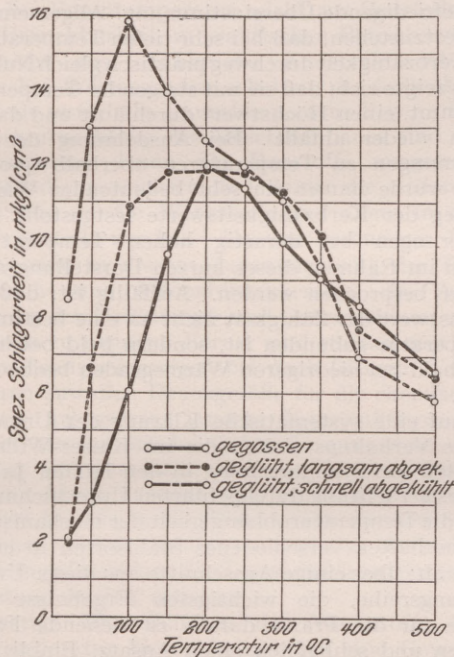


Fig. 1. Kerbzähigkeit von Stahlguß in der Wärme.

brauches bei der Kerbschlagprobe gegossener Stäbe auf etwa 5—10 mkg/qcm sollte sich durch geeignete Wahl der Glühbehandlungen durchweg erreichen lassen.

Es ergab sich nun die Frage, ob die mäßigen mechanischen Eigenschaften und die außergewöhnlich niedrigen Zähigkeitswerte gar nicht oder ungenügend geglühten Stahlgusses besonders im Vergleich zu einwandfrei thermisch behandelten Proben bei höheren Temperaturen bestehen bleiben oder, wie vielfach angenommen wird, etwa gar noch krasser hervortreten. In der Bessemer-Birne, im Siemens-Martinofen und im

Elektrostahlofen erschmolzene normale Stahlgußproben wurden im gegossenen Zustande, nach einer Glühbehandlung mit nachfolgender sehr langsamer Abkühlung und schließlich in nach der Glühung schnell abgekühltem Zustande einer vergleichenden mechanischen Prüfung unterzogen²⁾ ³⁾. Die Temperaturabhängigkeit der im Zugversuch gewonnenen Eigenschaftswerte entsprach im großen und ganzen durchaus der für Stahl einleitend als üblich angegebenen. Bis zu 200, zum Teil auch 300° war die Fließgrenze nicht allzu stark abgesunken. Bei höherer Temperatur prägte sie sich nicht mehr so deutlich aus, daß sie ohne Anwendung besonderer Hilfsapparate ermittelt werden konnte. Mit einer bei höheren Wärmegraden verstärkten Abnahme auf etwa die Hälfte des bei Raumtemperatur gefundenen Wertes muß bei 400° gerechnet werden. Die Kurven der Zugfestigkeit zeigten fast durchweg den Mindestwert bei etwa 100° und den Höchstwert bei 200—300°, der meist den Wert bei Raumtemperatur überstieg, während die Dehnungskurven einen im wesentlichen gerade umgekehrten Verlauf nahmen.

Die Temperaturabhängigkeit der Kerbzähigkeit, wie sie bei der Untersuchung festgestellt wurde, sei durch den typischen Verlauf der Kurven in Fig. 1 veranschaulicht, welche die Werte für den Siemens-Martin-Stahlguß wiedergibt. Die Zähigkeitssteigernde Wirkung einer einwandfreien Glühung tritt deutlich zutage. Mit steigender Prüftemperatur ist bei allen untersuchten Proben, gleich welcher Herkunft und Vorbehandlung, eine starke Erhöhung der Kerbzähigkeit eingetreten, die bei Temperaturen zwischen 100 und 300° einen Höchstwert erreicht und bei weiterer Temperatursteigerung wieder fällt. Mit der Verbesserung des Gefügestandes des Stahlgusses durch die vorgenommene Glühbehandlung findet dabei eine Verschiebung des Höchstwertes nach tiefer liegenden Temperaturen statt.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchung ist zu folgern, daß von einer gefährlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Stahlgusses im Gebiet erhöhter Temperatur bis zum Blaubruchgebiet (etwa 200—300°C) keine Rede sein kann. Der Erniedrigung der Fließgrenze muß bei der Bemessung der Werkstücke selbstverständlich Rechnung getragen werden. Die beträchtliche Abnahme der Dehnungs- und Einschnürungswerte im Blaubruchgebiet ist nach den Ergebnissen der Kerbschlagprobe nicht als eine gefährliche Sprödigkeitssteigerung in diesem Temperaturgebiet anzusprechen. Die Kerbzähigkeitswerte zeigen vielmehr auf das allerdeutlichste, daß der bei Raumtemperatur spröde Stahlguß mit steigender Temperatur eine ganz beträchtliche Steigerung des zum Zerschlagen der eingekerbten Probe erforderlichen Arbeitsbetrages aufweist, und zwar gleichen sich die durch die Gefügeausbildung bedingten, bei Raumtemperatur scharf hervortretenden Unterschiede mit steigender Temperatur nahezu völlig aus.

²⁾ F. KÖRBER, Einfluß der Temperatur auf die Festigkeitseigenschaften von Stahlguß. Stahl u. Eisen 44, 1765/71. 1924.

³⁾ F. KÖRBER und A. POMP, Festigkeitseigenschaften von Stahlguß bei erhöhter Temperatur. Mitt. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforsch 6, 21/31. 1925.

Die durch diese Untersuchungen gefundene Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Stahlgusses, insbesondere der starke Anstieg der Kerbzähigkeit bis zu Temperaturen von 200—300°, gibt neue Unterlagen für die Beurteilung seiner Verwendbarkeit zu solchen Werkstücken, die im Betriebe erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden. Man darf nach diesen Versuchen damit rechnen, daß Stahlgußteile Beanspruchungen, denen sie bei Raumtemperatur gewachsen sind, auch bei Temperaturen bis etwa 300° ohne Bedenken ausgesetzt werden dürfen, man kann sogar darüber hinaus der Hoffnung Ausdruck geben, daß sie bei diesen Wärmegraden selbst bei ungenügender Glühbehandlung eine wesentlich gesteigerte Widerstandsfähigkeit besonders gegen Schlag und Stoß besitzen als bei Raumtemperatur.

Bei der Erklärung mancher Betriebsvorkommnisse werden diese Feststellungen ferner neue Gesichtspunkte geben können. Es sei hier auf den Fall der Brüche von Stahlgußwalzen hingewiesen, die erfahrungsgemäß vornehmlich nach einem längeren Stillstand, der eine weitgehende Abkühlung der Walzen mit sich bringt, eintreten. Zur Deutung der Walzenbrüche hat man in erster Linie Wärmespannungen herangezogen, die durch ungleichmäßige Erwärmung der Walzen im Betriebe hervorgerufen werden. Bei Wiederinbetriebnahme weitgehend abgekühlter Walzen können diese naturgemäß besonders starke Beträge erreichen. Hier spielt aber vielleicht in stärkerem Maße als bisher beachtet die Temperaturabhängigkeit der Kerbzähigkeit des Walzenmaterials eine Rolle. Durch den häufigen Wechsel der Temperaturen der Walze und die dadurch bedingten Wärmespannungen treten mit der Zeit in jeder Walze kleine Anbrüche und Haarrisse ein. Solange sich die Walze durch länger andauerndes Walzen oder durch sorgsames gleichmäßiges Anwärmen vor der Wiederinbetriebnahme auf erhöhter Temperatur befindet, wirkt die hohe Kerbzähigkeit der Ausbreitung dieser Risse und Anbrüche entgegen, während nach Abkühlung auf Raumtemperatur infolge der damit eintretenden stärkeren Sprödigkeit des Werkstoffes erhöhte Bruchgefahr besteht.

Die aus den Untersuchungen an den Stahlgußproben gefolgerte Bedeutung der Gefügeausbildung für den Verlauf der Zähigkeitskurven mit steigender Temperatur birgt nun auch den Schlüssel für die zum Teil widersprechenden Ergebnisse der älteren Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit geschmiedeter oder gewalzter Stahlsorten. Durch eingehende Untersuchungen⁴⁾ ergab sich, daß Flußeisen und Stahl im geschmiedeten oder gewalzten Zustande ein ähnliches Verhalten zeigen, wenn sie durch ungewöhnliche Vergrößerung ihres normalen feinkörnigen Gefüges in einen Zustand erhöhter Kerbsprödigkeit versetzt worden sind. Ganz all-

⁴⁾ F. KÖRBER und A. POMP, Einfluß der Vorbehandlung auf die Kerbzähigkeit des Flußeisens in der Kälte und Wärme. Mitt. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. 6, 33. 1925.

gemein läßt sich die Abhängigkeit der Kerbzähigkeit von der Temperatur durch die in Fig. 2 schematisch wiedergegebenen Schaulinien darstellen. Die Kerbzähigkeits-Temperatur-schaulinie steigt von sehr niedrigen Werten bei tiefen Temperaturen mehr oder weniger rasch an, durchläuft einen ausgeprägten Höchstwert und sinkt dann wieder langsam ab. Die Lage des Höchstwertes hängt in erster Linie von der Vorbehandlung des Werkstoffes ab⁵⁾. Ein zäher Werkstoff, beispielsweise ein vergüteter Stahl (Schaulinie a), weist einen Höchstwert in der Nähe der Raumtemperatur auf. Ein infolge einer fehlerhaften Behandlung [Überhitzung⁶⁾, kritische Verformung und Glühung⁷⁾ ⁸⁾, Bearbeitung in der Blauwärme u. dgl.] bei Raumtemperatur spröder Werkstoff (Schaulinie b) zeigt bei 200° einen stark ausgeprägten Höchstwert, der dem bei gleicher Temperatur beobachteten Kerbzähigkeitswert des vergüteten

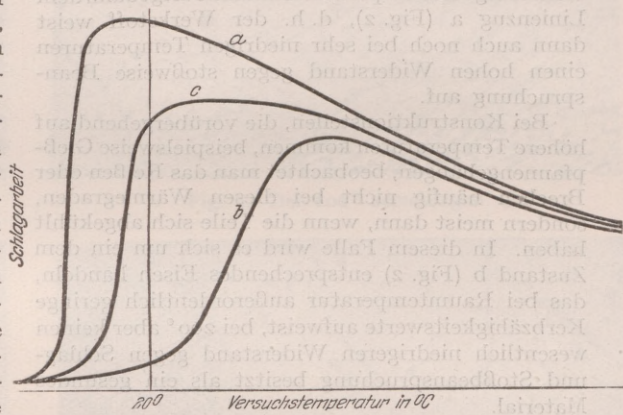


Fig. 2. Schematische Darstellung der Kerbzähigkeit von Flußeisen verschiedener Vorbehandlung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Werkstoffes in den meisten Fällen nicht wesentlich nachsteht. Außer diesen beiden extremen Fällen können noch unzählige Zwischenlagen auftreten, von denen eine durch den Linienzug c angedeutet ist. Je nach dem Grade der Verschlechterung, die der Werkstoff durch die Vorbehandlung erfahren hat, wird die Schaulinie c sich mehr der Form b oder a nähern.

⁵⁾ F. KÖRBER und A. POMP, Einfluß der Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoff- und legiertem Stahl, insbesondere die Kerbzähigkeit in der Kälte und Wärme. Mitt. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. 7, 43. 1925.

⁶⁾ A. POMP, Einfluß der Wärmebehandlung auf die Kerbzähigkeit, Korngröße und Härte von kohlenstoffarmem Flußeisen. Ferrum 13, 49 und 65. 1916.

⁷⁾ A. POMP, Kritische Wärmebehandlung nach krit. Kaltformgebung von kohlenstoffarmem Flußeisen. Stahl u. Eisen 40, 1261, 1366 und 1403. 1920.

⁸⁾ F. KÖRBER, Über die mechanischen Eigenschaften und das Gefüge kritisch gereckten und geglühten Weicheisens. Mitt. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. 4, 31. 1922.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen ergibt sich eine Reihe praktischer Schlußfolgerungen, von denen einige kurz erwähnt seien.

Bei der Prüfung der Kerbzähigkeit ist auf Einhaltung einer genauen Versuchstemperatur besonderer Wert zu legen. Bei einem Werkstoff, dessen Kerbzähigkeitstemperaturschaulinie in der Nähe der Raumtemperatur stark ansteigt, können selbst geringe Temperaturunterschiede um mehrere hundert Prozent abweichende Kerbzähigkeitswerte ergeben.

Für Konstruktionsteile, die in der Kälte gegen Stoß und Schlag widerstandsfähig bleiben sollen, beispielsweise Förderketten in Braunkohlenbergwerken⁹⁾, Schiffsankerketten u. dgl., empfiehlt es sich, alle im Laufe der Herstellung, insbesondere bei Warmformgebungen und Glühungen möglichen Verschlechterungen durch ein nachträgliches Vergüten der fertigen Kette wieder aufzuheben. Die Kerbzähigkeitstemperaturschaulinie folgt dann dem Linienzug a (Fig. 2), d. h. der Werkstoff weist dann auch noch bei sehr niedrigen Temperaturen einen hohen Widerstand gegen stoßweise Beanspruchung auf.

Bei Konstruktionsteilen, die vorübergehend auf höhere Temperaturen kommen, beispielsweise Gießpfannengehängen, beobachtet man das Reißen oder Brechen häufig nicht bei diesen Wärmegraden, sondern meist dann, wenn die Teile sich abgekühlt haben. In diesem Falle wird es sich um ein dem Zustand b (Fig. 2) entsprechendes Eisen handeln, das bei Raumtemperatur außerordentlich geringe Kerbzähigkeitswerte aufweist, bei 200° aber keinen wesentlich niedrigeren Widerstand gegen Schlag- und Stoßbeanspruchung besitzt als ein gesundes Material.

Auch die günstigen Erfahrungen, die in Amerika mit flußeisernen Feuerbüchsen gemacht worden sind, dürften darin ihre Erklärung finden, daß die amerikanischen Lokomotiven ständig unter Feuer gehalten werden, eine Abkühlung der Feuerbüchsen auf Raumtemperatur daher überhaupt nicht eintritt; eine unter den Betriebsbedingungen etwa eingetretene Schädigung des Werkstoffes, die sich bei Raumtemperatur in einer empfindlichen Beeinträchtigung seiner mechanischen Eigenschaften, vornehmlich der Kerbzähigkeit, zu erkennen geben würde, kann gar nicht in die Erscheinung treten.

Daß sprödes Flußeisen bei Wärmegraden von etwa 200° ab seine Sprödigkeit verliert, bietet eine gewisse Beruhigung bei der Verwendung dieses Werkstoffes zu solchen Konstruktionsteilen, die hauptsächlich in der Wärme Beanspruchungen ausgesetzt sind, beispielsweise Kesselbleche, Gießpfannengehänge u. dgl. m. Würde bei sprödem Flußeisen keine Erhöhung der Kerbzähigkeit mit steigender Temperatur eintreten, würde es vielmehr wie ein zähes Flußeisen mit steigender Temperatur eine Abnahme der Kerbzähigkeit erfahren, so

⁹⁾ A. POMP, Einfluß der Vorbehandlung auf die Kerbzähigkeit von Kettenwerkstoff in der Kälte. Stahl u. Eisen 45, 1180. 1925.

wären die bei der Verwendung des Flußeisens in der Blauwärme auftretenden Gefahrenmomente nicht abzuschätzen. Auch bei höher gekohlten Stahlsorten konnte die Bedeutung des Gefügestandes infolge unterschiedlicher Wärmebehandlung in ganz entsprechender Weise wie bei weichem Flußeisen bestätigt werden⁵⁾. Besonders hervorzuheben sei, daß sich die Hochwertigkeit eines nickel-chromlegierten Baustahles im vergüteten Zustande dadurch kundtat, daß er noch bei - 80°

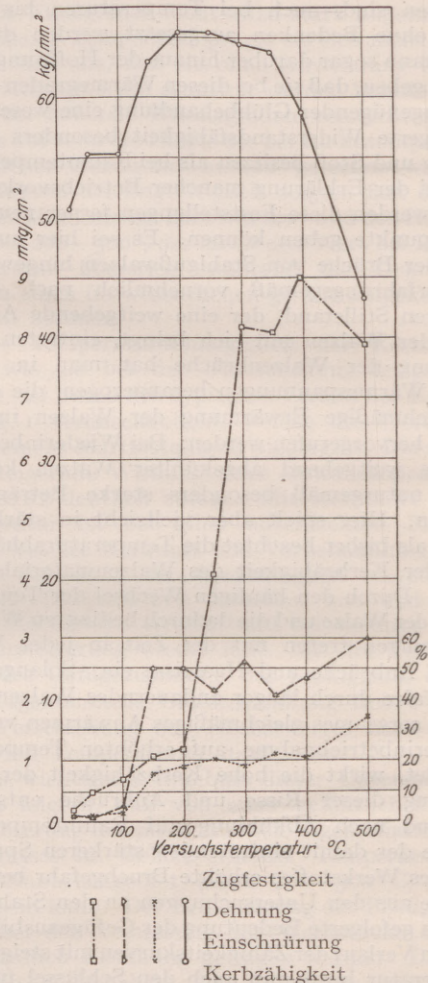


Fig. 3. Festigkeitseigenschaften von 4proz. Siliciumeisen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Kerbzähigkeitswerte aufwies, die von unlegierten Stählen auch im Zustande der besten Vergütung nicht im entferntesten erreicht wurden.

Eine sehr starke Zunahme der Sprödigkeit des Eisens wird durch einen höheren Siliciumzusatz verursacht. Eine Eisen-Siliciumlegierung mit 4% Silicium ist bei Raumtemperatur so spröde, daß sie eine Kaltverformung, beispielsweise ein Kaltziehen oder Kaltwalzen, nicht aushält. Auch bei diesem Werkstoff, der in der elektrotechnischen

Industrie für die Herstellung von Dynamo- und Transformatorenblechen ausgedehnte Verwendung findet, tritt mit steigender Temperatur eine für die Verarbeitung günstige Änderung der Festigkeitseigenschaften ein. In Fig. 3 sind die Festigkeitseigenschaften einer Eisen-Siliciumlegierung mit 4% Silicium bis zu 500° schaubildlich dargestellt¹⁰⁾. Dehnung und Einschnürung, besonders aber die Kerbzähigkeit, nehmen mit steigender Temperatur rasch zu; der bei Raumtemperatur

Verfahren¹¹⁾, derartige hochsiliciumhaltige Eisenlegierungen in Form von dünnen Bändern, wie sie beispielsweise für Telephonmembrane benötigt werden, oder dünnen Drähten für Krarupkabel, Pupinspulen, Widerstände u. dgl. herzustellen.

Worauf ist die starke Erhöhung der Zähigkeit der bei Raumtemperatur spröden Werkstoffe mit steigender Temperatur zurückzuführen? Mikroskopische Untersuchungen in unmittelbarer Nähe der Bruchflächen von Kerbschlagproben aus 3 proz.

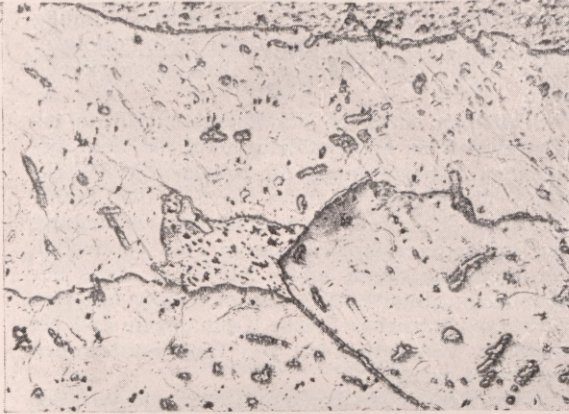


Fig. 4. Bei 20° zerschlagen.

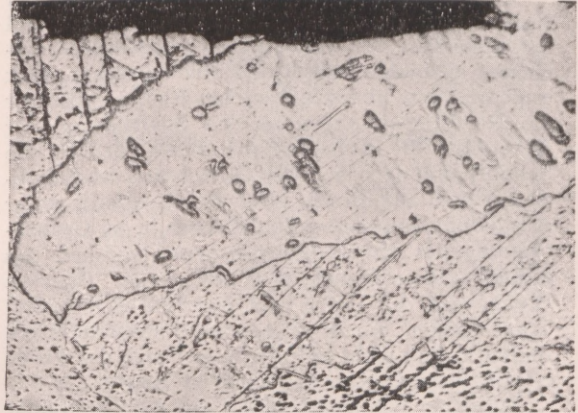


Fig. 5. Bei 100° zerschlagen.

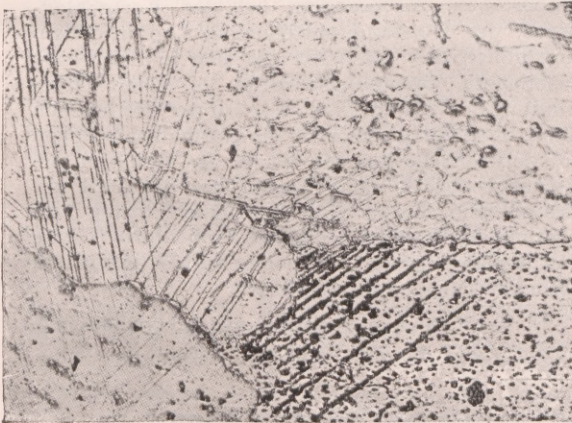


Fig. 6. Bei 150° zerschlagen.

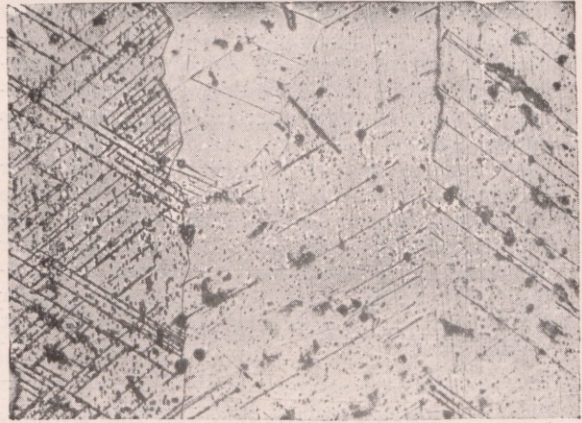


Fig. 7. Bei 250° zerschlagen.

Fig. 4—7. Gleitlinien in Kerbschlagproben von 3 proz. Siliciumeisen.

äußerst spröde Werkstoff wird bildsam. Eine geringe Erhöhung der Arbeitstemperatur, je nach dem Siliciumgehalt auf 50—250°, ermöglicht es, die Formänderungsfähigkeit derart zu steigern, daß ein Walzen oder Ziehen mit fast derselben Leichtigkeit wie bei weichem Flußeisen ohne jede Ribbildung vorgenommen werden kann. Hierauf gründet sich ein seit kurzem in die Praxis übergeführtes

Siliciumeisen, die bei 20, 100, 150 und 250° zerschlagen worden waren und in diesem Temperaturintervall eine Steigerung der Schlagarbeit auf den siebenfachen Wert ergaben, zeigten, daß gleichzeitig mit dem Anstieg der Zähigkeit bei steigender Temperatur auch die Gleitebenenbildung in dem Metall erleichtert wird¹²⁾. Die Fig. 4—7 lassen er-

¹⁰⁾ A. POMP, Einfluß des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des Flußeisens bei erhöhter Temperatur. Mitt. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. 7, 105, 1925.

¹¹⁾ A. POMP, Das Kaltwalzen von Edelmetall. Stahl u. Eisen 44, 1694, 1924.

¹²⁾ F. KÖRBER, Der Zusammenhang zwischen Kerbzähigkeit und Gleitebenenbildung. Stahl u. Eisen 45, 1146, 1925.

kennen, daß der Bruch bei Raumtemperatur ohne jede Gleitlinienbildung vor sich gegangen ist, und daß mit steigender Temperatur die Zahl der unter Gleitebenenbildung verformten Krystalle und die Zahl der darin gebildeten Gleitlinien ständig zunimmt. Hiernach scheint also die Zunahme der Zähigkeit und die Zahl der gebildeten Gleitebenen in einem ursächlichen Zusammenhang miteinander zu stehen, von dem wir uns etwa folgende Vorstellung machen können.

Durch die Schlagbeanspruchung wird in der Kerbschlagprobe ein räumlicher Spannungszustand hervorgerufen. Da die Fähigkeit des Eisens, Gleitebenen zu bilden, durch den Siliciumzusatz stark erniedrigt ist, überschreiten bei Raumtemperatur die Normalspannungen zu den Spaltflächen der Krystallite die Kohäsion auf diesen eher als die Schubspannungen längs der Gleitebenen den Schubwiderstand auf diesen. Der Bruch erfolgt unter Ausbildung von ebenen Spaltflächen in der Größenordnung der Krystallabmessungen, wodurch das grobkristalline Bruchgefüge bedingt ist. Bis zum Bruch wird die Probe rein elastisch deformiert; Translationen, die zu bleibenden Formänderungen führen, treten nicht ein; der zum Bruch der Probe erforderliche Arbeitsverbrauch ist gering.

Wird der Schubwiderstand auf der Gleitfläche bei der Beanspruchung der Proben früher überwunden als die Kohäsion auf der Spaltfläche, so tritt vor dem Bruch plastische Verformung unter Ausbildung von Gleitungen ein. Ist diese Bedingung nur für einen Teil der Krystallkörner erfüllt, die durch ihre kristallographische Orientierung für das Eintreten der Gleitungen besonders günstig gelagert sind, so werden nur in diesen Gleitungen erfolgen. Mit fortschreitender Zahl der Krystallite, die eine Verformung erleiden, treten die ebenen Spaltflächen der ohne vorherige Verformung gebrochenen Krystallite im Bruchgefüge immer mehr zurück; der Bruch wird sehnig und zeigt immer weniger ebene Spaltflächen, wie dies bei der Untersuchung von Stahlgußproben^{1) 2)} beobachtet worden ist.

Führt der in der Probe unter der äußeren Beanspruchung sich ausbildende Spannungszustand in allen Krystalliten vor Erreichung der Spaltkohäsion zur Überwindung des Schubwiderstandes, so erhalten wir vor Eintreten der Ribbildung starke Formänderung, Biegung der Kerbschlagprobe. Mit dieser Kaltverformung ist eine Verbiegung der Gleitebenen verbunden, so daß elastische Verzerrungen des Raumgitters eintreten¹³⁾. Ist die dadurch bedingte Behinderung der Translationen in den Krystalliten (Gleitflächenblockierung) genügend stark geworden, so kann unter Überwindung der Kohäsionskräfte ein Anriß der Probe erfolgen, der zu mehr oder weniger vollständigem Bruch führt.

Schließlich ist noch der äußerste Fall zu erwähnen, daß zu keinem Zeitpunkte die sich ausbildenden Zugspannungen die Kohäsion des Werkstoffes überschreiten; dann werden die Translationen zu einer immer weitergehenden Verjüngung des Probenquerschnittes führen, bis schließlich eine Trennung durch reines Abgleiten längs der Gleitebenen eintritt. Die Einschnürung hat den Wert 100% erreicht. Solche Trennungen sind bei langsamer Beanspruchung von Einkrystallproben beobachtet worden.

Nach dem Vorstehenden ist für die Art der Formänderung und damit für den Arbeitsaufwand bei der mechanischen Beanspruchung von Metallprobestäben, insbesondere bei der Kerbschlagprobe, der Umstand entscheidend, ob in jedem Augenblick des Versuches der sich in der Probe ausbildende Spannungszustand zu einer Überwindung der Schubwiderstände auf den Gleitebenen führt, ohne daß gleichzeitig die Normalspannungen auf den Spaltflächen die Werte der Kohäsion erreichen, oder ob das Umgekehrte der Fall ist. Bestimmend hierfür sind Zusammensetzung und Zustand des Werkstoffes, ferner Probenform (Breite und Kerbausbildung), Versuchsgeschwindigkeit und besonders Versuchstemperatur.

¹³⁾ Vgl. F. KÖRBER, Verformen und Rekrystallisieren. Stahl u. Eisen 45, 217. 1925.

Temperaturgrenzen der Bildsamkeit von Bronze mit 20% Zinn.

Von O. BAUER und O. VOLLENBRUCK, Berlin-Dahlem.

In China werden seit Jahrhunderten schalenartige Klanggeräte, die mit Klöppeln geschlagen werden, sog. Tamtams oder Gongs¹⁾ aus Bronze mit etwa 20% Zinn verfertigt. Sie sind anscheinend durch Schmieden mit dem Hammer aus einem dickeren Metallblock hergestellt.

Nach weitverbreiteter Ansicht ist aber Bronze mit 20% Zinn weder in gewöhnlicher Temperatur noch bei höheren Wärmegraden schmiedbar; die Herstellung der Tamtams und Gongs war daher in ein gewisses Dunkel gehüllt. Durch Schmiede-

und Warmdruckversuche bei verschiedenen Temperaturen haben wir versucht, die Grenzen der Bildsamkeit festzulegen.

Zur Herstellung der erforderlichen Probekörper verwandten wir reines Elektrolytkupfer und reines Zinn (KAHLBAUM) ohne Zusatz eines Desoxydationsmittels (Phosphor usw.). Aus den in reduzierender Flamme unter einer Holzkohlendecke erschmolzenen Gußkörpern wurden die erforderlichen Probekörper herausgearbeitet.

Schmiederversuche.

Die Abmessungen der 7 Schmiedeproben waren 10 × 10 × 80 mm.

¹⁾ Tamtams sind kleinere Geräte dieser Art mit hellerem, Gongs größere mit tieferem Ton.

Nr. 1 wurde bei Zimmertemperatur geschmiedet.
Nr. 2 und 3 wurden bei 450° C geschmiedet,
Nr. 4 und 5 wurden bei 550° C geschmiedet,
Nr. 6 und 7 wurden bei 700–750° C geschmiedet.

Beim Schmieden wurden die im Heraeus-Ofen auf die betreffenden Temperaturen erhitzten Proben unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Ofen durch drei kräftige Schläge mit einem Handhammer ausgebreitet.

Die Schmiedeversuche hatten die in Zahlentafel 1 mitgeteilten Ergebnisse:

Zahlentafel 1. Schmiedeversuche.

Probe Nr.	geschmiedet bei ° C	Kleingefügt ¹⁾	Ergebnis
1	Zimmertemperatur.	$\alpha + (\alpha + \delta)$	Brach beim ersten Schlag
2 u. 3	450	$\alpha + (\alpha + \delta)$	Ließen sich nur sehr wenig ausbreiten, zeigten Anrisse und Brüche
4 u. 5	550	$\alpha + (\alpha + \gamma)$	Ließen sich ohne Reißbildung ausbreiten
6 u. 7	700–750	$\alpha + \beta$	Ließen sich sehr leicht weitgehend ausbreiten

Warmdruckversuche.

Für die Warmdruckversuche wurden zylindrische Probekörper von 20 mm Höhe und 20 mm Durchmesser verwandt. Die nach Fig. 1 in einem elektrisch geheizten Heraeus-Ofen eingebauten Probekörper wurden auf die in Zahlentafel 2 angegebenen Temperaturen erhitzt. Nachdem die Temperaturen 15 Minuten lang gleichgeblieben waren, wurden die Körper mittels einer Pohlmeiermaschine um rund 50% ihrer Höhe gestaucht. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 2 zusammengestellt.

Die Proben hatten gutausgeprägte Quetschgrenzen (Rückgang bzw. Stillstand der Lastanzeige unter stark fortschreitender Zusammendrückung). Die Quetschgrenze bei Zimmerwärme entspricht derjenigen für Stahl, sie ist in Abhängigkeit von der Temperatur für die Kupfer-Zinnbronze (20% Sn) in Fig. 2 zeichnerisch dargestellt.

Die Schmiede- und auch die Warmdruckver-

¹⁾ S. O. BAUER u. O. VOLLENBRUCK, Das Erstarrens- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinnlegierungen. Zeitschr. f. Metallk. 15, 119 u. 191. 1923; Mitt. a. d. Metallprüfungsamt 40, 181. 1922.

Zahlentafel 2. Warmdruckversuche.

Probe Nr.	Abmessungen der Proben			Versuchstemperatur in ° C	belastet bis kg	Probe zusammengedrückt		Quetschgrenze		Bemerkungen	
	Durchmesser d mm	Höhe h mm	Querschnitt f mm ²			auf h_1 mm	um $\frac{h_1}{h}$ 1000 v. H.	s kg	$\sigma = \frac{s}{f}$ kg/mm ²		
1	19,8	20,1	308	Zimmerwärme	33430	} gebrochen	16000	52,0	} 51,5	} Zersplitterung bei der angegebenen Höchstbelastung	
2	20,0	20,0	314	„	31600		16000	51,0			
3	20,0	20,3	314	470	4750	11,7	42	3130	10,0		} 10,25
4	20,1	20,2	317	470	4750	11,1	45	3320	10,5		
5	20,1	20,2	317	550	1190	10,8	47	470	1,48		} 1,47
6	19,9	20,3	311	550	1190	10,7	47	450	1,45		
7	20,1	19,9	317	650	310	11,3	43	160	0,50		} 0,51
8	19,8	20,2	308	650	320	11,3	44	160	0,52		

suche zeigen, daß Bronze mit 20% Zinn im Gebiet der δ -Kristalle, also unterhalb 520°, nicht bildsam ist. Im Gebiet der γ -Kristalle (zwischen 520 und 587° C) tritt bereits Bildsamkeit ein, der Kraftbedarf ist jedoch erheblich.

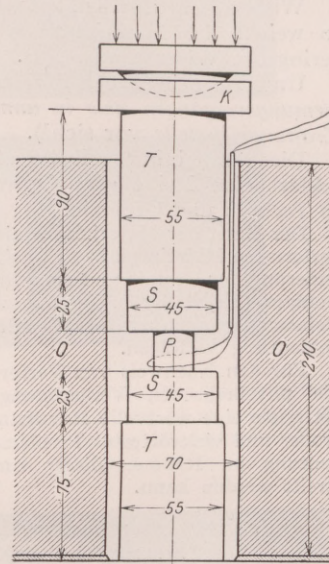


Fig. 1.
Anordnung für den Warmdruckversuch.
P = Probe.
S = Stahlplatten
T = Tonzylinder
K = Kugellager
O = Ofenwandung
E = Thermoelement

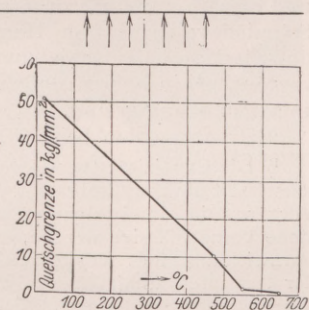


Fig. 2.
Die Quetschgrenze einer Kupfer-Zinnlegierung (20% Sn) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Oberhalb 587° C im Gebiet der $(\alpha + \beta)$ -Kristalle ist die Bronze gut schmiedbar und knetbar. Steigt die Temperatur aber über 798° C, so tritt die Bronze in das Gebiet des halbflüssigen Zustandes und zerfällt bei kleinster Formänderung.

Die Temperaturgrenzen der günstigsten Verarbeitbarkeit liegen demnach zwischen 587 und 798° C.

Örtlicher Massenausgleich unter der Wirkung örtlich angreifender Kräfte in Technik und Geologie.

VON G. SACHS und E. SEIDL, Berlin-Dahlem.

Wirken Kräfte örtlich auf plastische Massen ein, so weicht das Material nach der Richtung des geringsten Widerstandes aus.

Und zwar geht der *Massenausgleich bei Verformungsvorgängen stets in unmittelbarer Nähe der Kraftangriffsstelle* vor sich¹⁾.

Diese scheinbar selbstverständliche Tatsache erklärt eine Reihe grundlegender Erscheinungen in Technik und Geologie.

Der Gang der Materialverschiebung im Innern des verformten Materials läßt sich bei Metallen an der Veränderung der Gestalt und Anordnung von Teilen ihres Gefüges (Krystallen, Seigerungszone usw.), bei Gesteinsmassen auch an dem Verhalten etwa vorhandener Schichtung verfolgen.

Für den Nachweis von Verformungen bieten auch die physikalischen Veränderungen des verformten Materials eine wertvolle Handhabe. Dies ist aber ein großes und vielerörtertes Problem für sich, dessen Bedeutung im Rahmen dieser Untersuchung nur gestreift werden kann.

1. Materialverschiebung bei technischen Verarbeitungsvorgängen.

Die Untersuchung von Walzprofilen aus Eisen²⁾ und aus Aluminium, sowie planmäßig ausgeführte Schmiedeversuche von Hand an Eisen ergaben, daß die Materialverschiebungen bei Verarbeitungsvorgängen³⁾ in hohem Maße von der Art des Kraftangriffs abhängig sind.

Betrachtet man beim Walzen oder Schmieden

¹⁾ Die Elastizitätstheorie macht von diesem Prinzip schon seit langem Gebrauch, insofern, als meist die Vorgänge in unmittelbarer Nähe der Kraftangriffsstelle vernachlässigt werden, da erfahrungsgemäß die Fernwirkung eines Kräftesystems unabhängig ist von der Art ihres unmittelbaren Kräfteangriffes.

²⁾ Die Profile sind freundlicherweise von der Ilseder Hütte A.G. zur Verfügung gestellt worden. Die Materialverschiebungen werden bei Eisen dadurch kenntlich gemacht, daß im Kern der Stäbe die Verunreinigungen angereichert sind (Seigerung) und dieser daher bei Behandlung mit geeigneten Ätzmitteln in anderer Weise als die reineren Randteile angegriffen wird. (E. HEYN, Stahl u. Eisen 26, 1—16. 1906; O. BAUER und E. DEISS, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, Berlin 1912; P. OBERHOFFER, Das technische Eisen, 2. Aufl. Berlin 1925.)

³⁾ Experimentaluntersuchungen über den Materialfluß bei Verarbeitungsvorgängen sind im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung auffallend spärlich. Außer den orientierenden Versuchen mit geschichteten Massen von KICK (Mech. Technologie, 2. Aufl. Leipzig 1908), seien folgende Arbeiten genannt: Über den Walzvorgang: HOLLENBERG, Preisgekr. Abhandl. V. Bef. Gewerbefleiß, Berlin 1870; vgl. Stahl u. Eisen 3, 121/22. 1883; E. BLASS, Stahl u. Eisen 2, 283/93. 1882; W. TAFEL, Stahl u. Eisen 29, 649/63. 1909; H. METZ, Extr. Congrès Sci. Int. Ass. Ing. Ecole Siege 1922; vgl. Stahl u. Eisen 43, 914/16. 1923; G. GREDT, Stahl u. Eisen 43 1443/49. 1924. Über den Schmiedevorgang: F. RIEDEL, Forschungsarbeiten d. Ver. Dtsch. Ing. H. 141. 1923;

eines Körpers lediglich die Veränderungen seines Querschnittes, so erkennt man allgemein, daß die Kräfte entweder auf einen erheblicheren Teil des Querschnittsumfanges oder nur in einigen wenigen Punkten angreifen können.

Die Materialverschiebungen im Falle, daß die Kräfte an einigen Punkten angreifen, werden durch die Fig. 1, 2, 5 und 6 veranschaulicht. Sei es, daß die Kräfte vorspringende Ecken des Ausgangsprofils weggedrückt haben (Fig. 1 und 5), sei es, daß die Kräfte keilförmig in den Querschnitt hineingreifen (Fig. 2 und 6), in beiden Grenzfällen beteiligt sich das dem Kraftangriff zunächstliegende Material sehr viel stärker an der Verformung als die inneren Querschnittsteile. Im Gegensatz hierzu zeigen die Fig. 3 und 4 Querschnittsumformungen für den Fall, daß der Hammer alle Teile des Querschnitts in gleicher Weise beansprucht und daher der Kern und die Außenschichten des Querschnitts gleichartig verformt werden.

Die im folgenden ausführlicher besprochenen Beispiele veranschaulichen das Verhalten des Materials beim Schmieden, Walzen und Pressen von verwickelter gestalteten Profilen.

a) *Schmieden*. 1. Die Umformung eines quadratischen Querschnittes (Fig. 1) in einen kreisförmigen, achteckigen oder über Kant stehenden quadratischen Querschnitt zeigt, wie durch den Angriff des Hammers an den Ecken des Quadrates die Mantelteile sich geradezu um den starr erscheinenden Kern herumschieben. Dies ist besonders augenscheinlich bei der Umformung des Quadrates in einen Kreis, der hierbei breiter geworden ist als das Quadrat, also nur eine geringe Abnahme der Querschnittsfläche erfahren hat.

Ein örtlich konzentrierter Kraftangriff liegt auch bei einem im Verhältnis zum ganzen Querschnitt kleinen eindringenden Körper (Keil), also z. B. dem spitzen Ende eines Hammers (Finne) vor. Auch dann wird (Fig. 2) die Oberfläche, d. h. das dem Kraftangriff nächstliegende Material, viel stärker verdrängt als die übrigen Querschnittsteile. Die Folge ist, daß der Kern des Eisenstabes an der Seite des Kraftangriffes sehr nahe an die Oberfläche herantritt.

Diese Umformungen sind also dadurch gekennzeichnet, daß die Kräfte zunächst in wenigen Punkten des Querschnitts einwirken und daher nur die unmittelbar benachbarten Materialteilchen verdrängen. Der Abfluß erfolgt innerhalb der Querschnittsfläche, weil einer ungleichmäßigen Materialverschiebung in der Längsrichtung des Stabes das übrige im Augenblick des Kraftangriffes unbeanspruchte Material des Stabes wie ein starres Widerlager entgegenwirkt.

vgl. Stahl u. Eisen 34, 19/22. 1914; E. SIEBEL, Düsseldorf 1923; vgl. Stahl u. Eisen 43, 1295/98. 1923. Über den Preßvorgang: P. H. SCHWEISSGUT, Schmieden und Pressen, Berlin 1923; Zeitschr. d. Ver. Dtsch. Ing. 62, 281, 305. 1918; F. DOERINGEL und J. TROCKELS, Zeitschr. f. Metallkunde 13, 466/73. 1921.

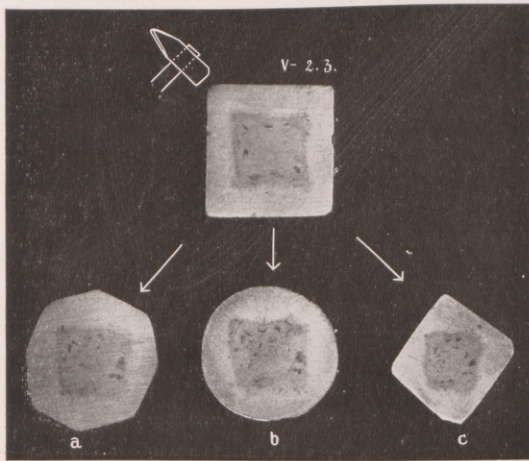


Fig. 1. Umschmieden eines quadratischen Querschnittes: a) in einen achteckigen, b) in einen runden, c) in einen über Kant stehenden quadratischen. Verschiebung der Außenschichten über einen wenig veränderten Kern. Geätzt mit Kupferammonchlorid. (Vergr. 1,2 ×.)

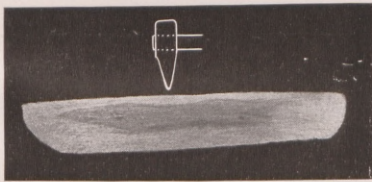


Fig. 2. Ausschmieden eines Flachstabes mittels der scharfen Kante des Hammers (Finne). Die Oberflächenschicht an der angegriffenen Seite wird stark verdrängt, und der Kern gelangt an die Oberfläche. (Vergr. 1,2 ×.)

2. Die Umformung eines quadratischen Querschnittes in einen gleichgelegenen kleineren quadratischen (Fig. 3 a) und eines kreisförmigen in einen kleineren kreisförmigen (Fig. 4 a) geht hingegen so vor sich, daß der Kern seine Gestalt in durchaus ähnlicher Weise verändert wie der gesamte Querschnitt. Auch bei der Umwandlung eines quadratischen Querschnittes in einen rechteckigen (Fig. 3 b) und eines kreisförmigen in einen elliptischen (Fig. 4 b und 4 c) erscheint infolge des umfassenden Kraftangriffes jedes Teiles des Querschnittes gleichartig zusammengedrückt.

b) *Walzen von Profilen.* 1. In ähnlicher Weise wie bei den Schmiedeversuchen erfolgt auch erfahrungsgemäß die Materialverdrängung beim Walzen. Auch hier beteiligen sich, wie z. B. nach Fig. 5 die angeätzte Querschnittsfläche eines Vierkantstabes aus Aluminium zeigt, bei stärkeren Gestaltsänderungen die Krystalle der Randzonen in höherem Maße an der Verformung wie die im Inneren gelegenen Krystalle. Die innen liegenden Krystalle sind lediglich in der Längsrichtung des Walzgutes gestreckt und daher im Querschnitt rundlich geblieben; die Krystalle der Randschichten erscheinen hingegen infolge der zusätzlichen Verdrängung nach den Seiten zusammengedrückt.

2. Beim Winkelleisen der Fig. 6 ist durch den scharfen punktförmigen Kraftangriff im Winkelschenkel

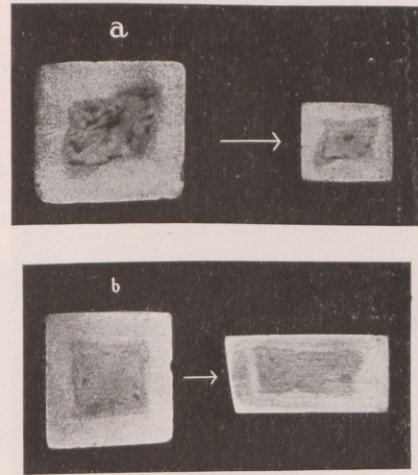


Fig. 3. Umschmieden eines quadratischen Querschnittes: a) in einen kleineren quadratischen, b) in einen rechteckigen. Gleichartige Umformung des gesamten Querschnittes. (Vergr. 1,2 ×.)

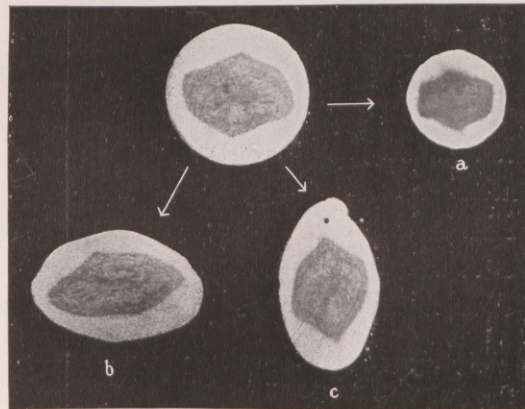


Fig. 4. Umschmieden eines runden Querschnittes: a) in einen kleineren runden, b) und c) in einen elliptischen. Gleichartige Umformung des gesamten Querschnittes. (Vergr. 1,2 ×.)

das Material der Oberflächenschichten innen verdrängt und die Seigerung dicht an die Profiloberfläche herangetreten, während außen das reinere Material der Oberflächenschichten stark angehäuft ist. Fig. 6 zeigt auch, daß im fertigen Winkelleisen die ursprünglich rundlichen Flecken der Seigerungszone innen in viel stärkerem Maß gelängt sind als außen.

c) *Pressen einer Geschoßhülse.* Als besonders anschaulich sei noch in Fig. 7 und 8 der Boden einer Geschoßhülse vor und nach dem Pressen wiedergegeben. Die ursprünglich vorhandenen, großen Krystalle der Randzonen sind von den einspringenden Ecken — als den Stellen des stärksten Krafteingriffes — nach den Stellen verdrängt, wo das Material angehäuft ist, wobei der Fluß der Materialteilchen, wie besonders der vergrößerte Ausschnitt in Fig. 8 zeigt, sich an den einspringenden Ecken scharf zusammengedrängt.

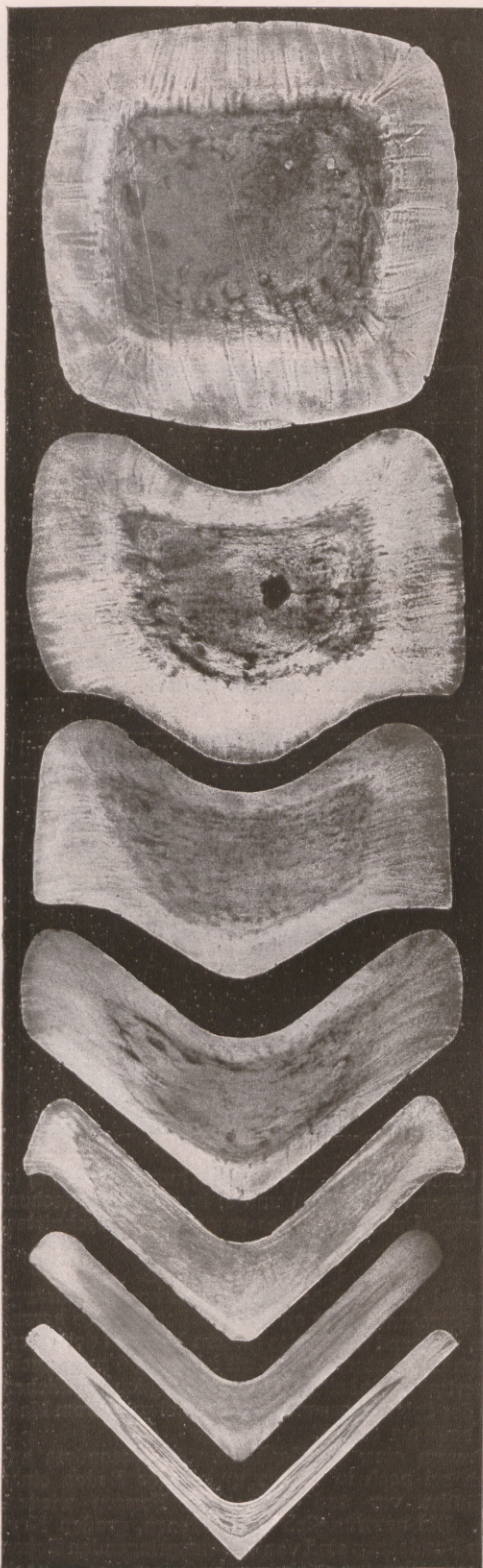


Fig. 6. Auswalzen eines Winkeleisens. Die Seigerungszone (dunkel) ist an der inneren Seite des Winkelscheitels dicht an die Oberfläche hin verschoben. Die inneren Teile der Seigerung sind viel stärker gelängt als die äußeren. (Vergr. $0,5 \times$.)

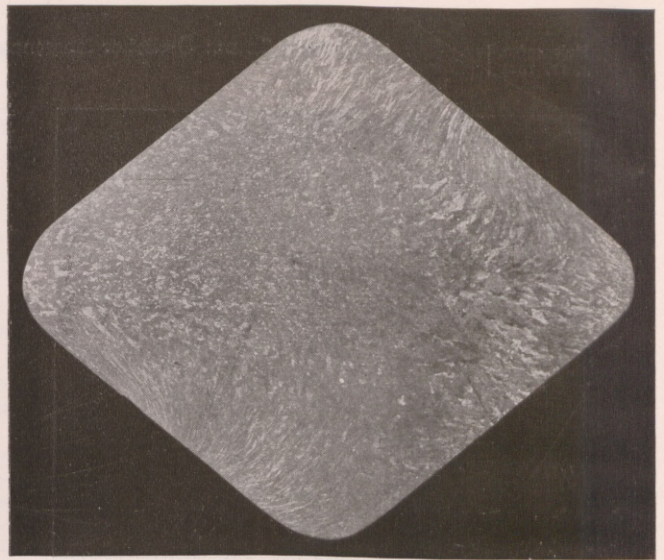
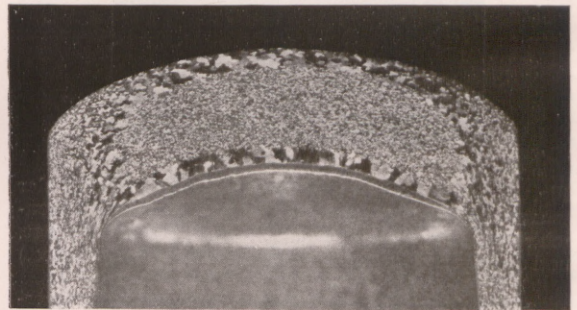
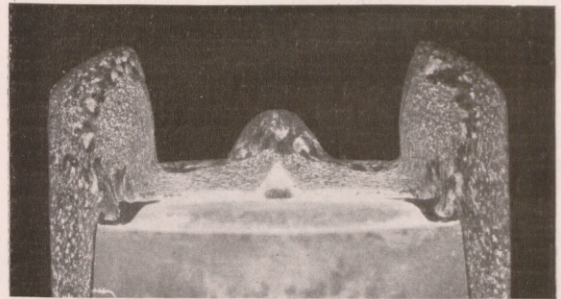


Fig. 5. Querschnitt eines gewalzten Vierkantstabes aus Aluminium. Der Kern ist nur gestreckt, die einzelnen Körner daher im Querschnitt rundlich; in den Außenschichten haben teilweise starke Verschiebungen stattgefunden, die zur „Fluidaltextur“ geführt haben. Geätzt mit Flußsäure und Salzsäure. (Nat. Größe.)



a



b

Fig. 7. Pressen des Bodens einer Geschößhülle: a) vor dem Pressen, b) nach dem Pressen. Durch das ungleichmäßige Korn der Ausgangsprobe a) wird die Materialverschiebung kenntlich gemacht. Die Randschichten mit groben Krystallen sind nach den angestauten Querschnittsecken verdrängt. An den scharf einspringenden Kanten sind die Krystalle stark gelängt und eine ausgesprochene Fluidaltextur entstanden. Messing. (Vergr. $5 \times$.) (Vgl. Fig. 8.)

Schlußfolgerungen für die Verarbeitungsvorgänge.

Die Art des Kräfteangriffes ist demnach ausschlaggebend für den Verlauf der Materialverschiebungen. *Ein geschickter Schmied oder Walzenkalibreur ist also durch entsprechende Wahl des Kräfteangriffes grundsätzlich in der Lage, den Materialfluß planmäßig zu lenken.*

Insbesondere wird er auch bei stark einspringenden Profilen einen zu scharfen örtlichen Kräfteangriff¹⁾ zu vermeiden suchen²⁾. Schädliche Folgen eines solchen keilförmigen Kräfteangriffes sind das Zurückbleiben starker innerer Spannungen (die im Betriebe zum Verziehen der Profile



Fig. 8. Vergrößerter Ausschnitt aus dem Boden einer gepreßten Geschoßhülse (Fig. 7 b). (Vergr. 14 ×.)

führen können), die ungleichmäßige Durchknetung des Querschnitts (die eine verschiedene Tragfähigkeit der Querschnittsteile und einen vorzeitigen Bruch bedingt) und bei Eisen die „Durchspießung“ des bisweilen spröden Kerns durch die Mantelschichten hindurch (die Zerreißerscheinungen an der Oberfläche zur Folge haben kann)³⁾.

¹⁾ Vgl. W. TAFEL, Walzen und Walzenkalibrieren, 2. und 3. Aufl. Dortmund 1923.

²⁾ Versuche von G. GREDT, Stahl u. Eisen 43, 1443 bis 49. 1923, lassen erkennen, daß ein Winkelisen sich auch herstellen läßt, ohne daß die Materialverschiebungen derart ungleichmäßig sind wie beim Winkelisen der Fig. 6.

³⁾ E. HEYN und O. BAUER, Stahl u. Eisen 32, 402/03. 1912.

2. Ausgleichsvorgang und Ausgleichsbereich in geologischen Störungszonen.

In einem geologischen Schichtenverband entstehen durch „tektonische“ Kraftwirkungen (im Falle einer überelastischen Beanspruchung) „Störungszonen“ entweder quer oder parallel zur Schichtung.

Soweit solche Störungszonen durch Bergwerke unterirdisch aufgeschlossen sind oder — wie in Gebirgsgebieten — jetzt offen zutage liegen, sieht man eine unterschied-



Fig. 9. Staufalten von Steinsalzmasse in der Lücke zwischen Anhydrittrümmern (A)¹⁾.

liche Reaktion der aus verschiedenartigen Gesteinsmassen (Kalk-, Sand-, Ton- oder Salzgesteinen, auch Steinkohlen- und Erzlagern) bestehenden Schichten. Die einen sind zerbrochen und verschoben, die anderen schmiegsam fließend gefaltet. Man schließt aus diesem Zustand auf die spröde bzw. plastische Beschaffenheit der Schichten während des Störungsvorganges, die bekanntlich von der Höhe des Druckes und der Temperatur, dem Grade der Durchfeuchtung und der Geschwindigkeit des Störungsvorganges abhängt.

In all solchen Störungszonen werden Brüche und Verschiebungen (s. die Pfeile in den Fig.) der spröderen Schichtenglieder durch angrenzende oder sie völlig einschließende plastische Massen — sowohl seitlich als nach der Tiefe zu — inner-

¹⁾ Erläuterungen zu den Fig. siehe am Ende der Abhandlung.

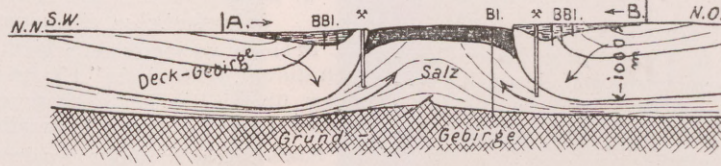


Fig. 10. Salzstock einfacher Bauart in einer nur wenig verworfenen Spaltzone. Anstauung der Salzmassen durch einfachen Faltenwurf auf das Dreifache der ursprünglichen Mächtigkeit des Lagers unter entsprechender Verjüngung des Lagers an den beiden Flanken. Entsprechend starke Einmuldung des Deckgebirges und Ausfüllung der an der Tagesoberfläche entstandenen Mulden mit Ablagerungen, die Braunkohlenflöze (Böhrungen, BBI.) enthalten.

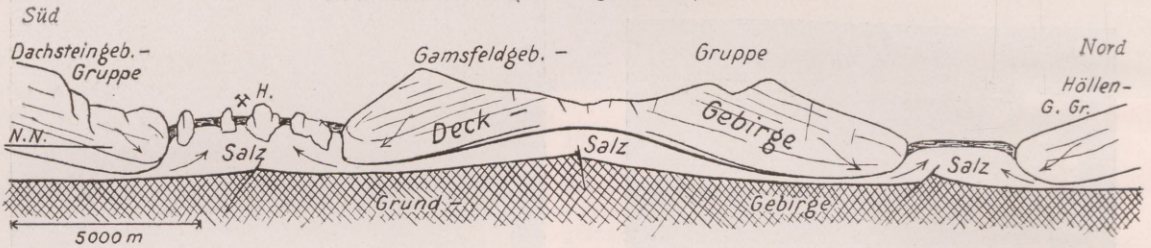


Fig. 11. Querschnitt durch die Nördlichen Kalkalpen im Salzkammergut. Konstruktion der Lagerungsverhältnisse (abweichend von der bisherigen Auffassung) bei Berücksichtigung des Gesetzes des örtlichen Ausgleiches.

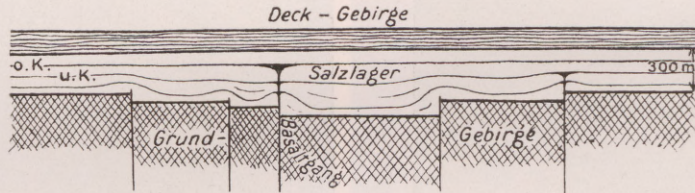


Fig. 12. Ausgleich von Verwerfungen des Grundgebirges innerhalb des unteren Teiles der Salzlagerstätte im Gebiet zwischen Thüringer Wald und Rhön. Auch die in den Störungsspalten aufgestiegenen Basaltmassen und Kohlensäuregase werden innerhalb der Salzschieben abgefangen.

Fig. 10, 11 und 12. Ausgleich zwischen einem Salzlager und seinem Deck- und Grundgebirge (Permische Salzlager, Querschnitte) ¹⁾.

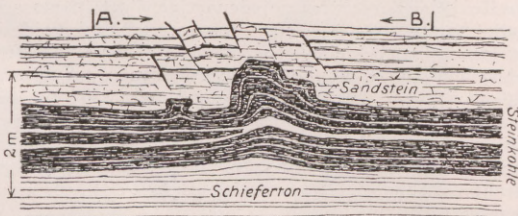


Fig. 13. Verwerfung von Sandstein-Deckgebirge, ausgeglichen durch Faltenbildung der oberen Bank eines Steinkohlenflözes.



Fig. 14. Ausfüllung eines Hohraumes (verlassene Bergbaustrecke / \ /, deren ehemaliger Querschnitt) in einem Steinkohlenflöz durch Tonschichtenfalten.

Fig. 13 und 14. Ausgleich innerhalb der Steinkohlenformation (Querschnitte).

¹⁾ Erläuterungen zu den Fig. siehe am Ende der Abhandlung.

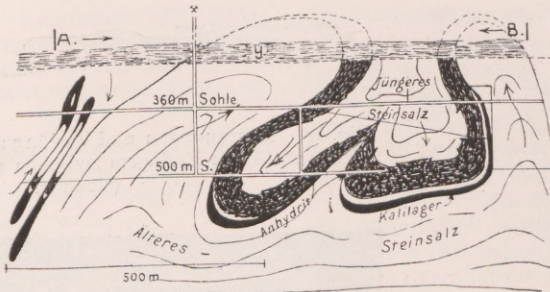


Fig. 15. Mulden zerteilter Anhydritbänke zwischen übergreifenden Steinsalz-Staufalten in einem Salzstock verwickelterer Bauart.



Fig. 16. Mulden zerrissener Jura- und Triasschichten zwischen übergreifenden Stau-massen des Grundgebirges. Querschnitt der „Glarner Doppelfalte“.

Fig. 15 und 16. Ausgleich bei „Überfaltung“.

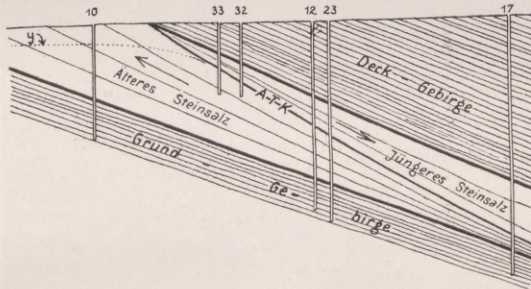


Fig. 17. Anstauung des älteren unter entsprechender Verjüngung des jüngeren Steinsalzlagers in der „Mansfelder Mulde“ bei annähernd gleichbleibender Mächtigkeit des Gesamtsalzlagers (gleichbleibendem Abstand des fast ungestörten Grund- und Deckgebirges).

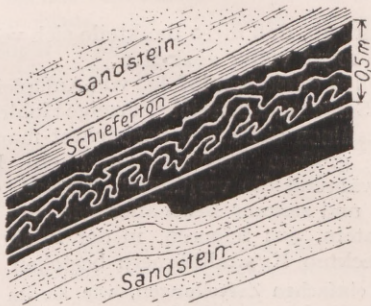


Fig. 18. Gefältete Steinkohlenschichten zwischen parallel geschichtetem Sandstein und Schiefertone.



Fig. 19. Zertrümmerte Carnallitschichten und gefältete Kieseritlagen zwischen parallelen Steinsalzbänken.

Fig. 17, 18 und 19. Ausgleich innerhalb von Störungs-zonen zwischen unversehrten parallel geschichteten Gesteinskomplexen (Querschnitt).

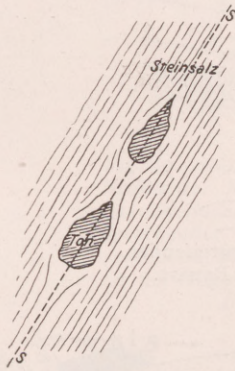


Fig. 20.



Fig. 21. Anstauungen und Verjüngungen eines ursprünglich gleichmächtigen Erzlagere zwischen devonischen Sedimenten (Grundriß).



Fig. 22.

Fig. 20 und 22. Ausfüllung der zwischen den Brocken zerrissener Tonlagen entstehenden Lücken durch Staumasse des einschließenden Salz- (Fig. 20, Querschnitt) bzw. Anhydritgesteins (Fig. 22, Gesteinsaufnahme).

Fig. 20, 21 und 22. Ausgleich bei Zerrißvorgängen.

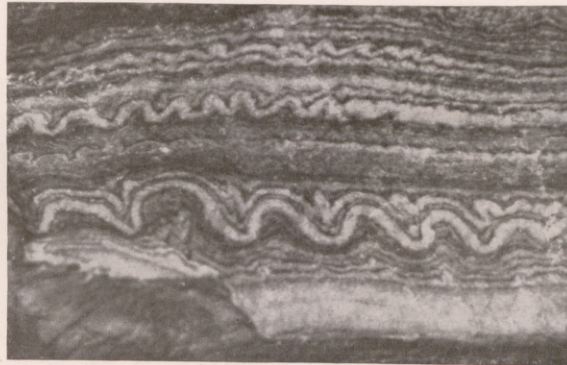


Fig. 23. Fältelung reiner Anhydritlagen, die, in Gips übergehend, ohne ihre Nachbarschichten zu stören, das Anhydritgestein auftreiben.

halb eines überraschend kleinen Bereichs („Ausgleichsbereich“ s. A \rightarrow \leftarrow B in den Fig.) ausgeglichen. Die plastischen Massen der gestörten Gesteinszonen bilden also eine Zone des Ausgleichs, innerhalb deren die störenden Wirkungen der sich gegeneinander verschiebenden Gesteinskomplexe abgefangen werden.

a) Querstörungen und Verschiebungen. Im Falle der Zerteilung und Verschiebung der spröde reagierenden Schichtglieder quer zur Schichtung — Spalten, Verwerfungen oder Überschiebungen — füllen die plastischen Schichten den von den spröden Schichtteilen freigegebenen Raum mittels „Staufalten“ aus. Die zur Verbreiterung der Gesteinsbänke in den Staufalten benötigten Gesteinsbestandteile fließen dabei (siehe die Pfeile in den Figuren) aus dem unmittelbar benachbarten Be-

reich derart ab, daß diese Bankteile sich verjüngen oder sich sogar völlig auskeilen.

Bisweilen entstehen infolge von Aufspaltungen längs den Schichtflächen sichelförmige Hohlräume¹⁾. Bei krystallinen Gesteinen beobachtet man in der Stauzone größere Krystalle und ein lockeres Gefüge, während die verjüngten Partien, die von dichterem und zäherem Beschaffenheit sind als das Muttergestein, aus feineren, in der Fließrichtung langgestreckten Krystallkörnern bestehen.

1. Bei einfachen Zerteilungen, wie sie im kleinen, z. B. bei zerspaltenen Anhydritmassen innerhalb von Salzlagern (Fig. 9), auch Steinkohlenschichten (Fig. 13.

¹⁾ Insbesondere im permischen Salzlager; auch „Saddle-reefs“ der Goldquarzgänge in Australien (A. BERGEAT, Die Erzlagerstätten 1905, II, I. S. 514, Fig. 136 und 137.)

14), oder im großen, z. B. bei „Salzstöcken“ (Fig. 10, 11) auftreten, holt sich die Stauffalte ihr Material aus einem Bereich zu beiden Seiten der eigentlichen Störungszone, der praktisch nicht wesentlich breiter ist als die Störungszone selbst.

2. Verwerfungen und Verschiebungen setzen, sofern nur die plastische Masse mächtig genug ist, nicht durch diese hindurch, mögen sie das Grundgebirge (Fig. 12) oder das Deckgebirge (Fig. 11) zerteilen.

3. Zerreibvorgänge, bei denen verhältnismäßig dünne Bänke spröder Schichten innerhalb von plastischen Massen in einzelne Bruchteile zerteilt sind, lassen sich als symmetrische Ergänzung der einfachen Zerteilung auffassen. Ton in Salz (Fig. 20) oder in Anhydrit (Fig. 22), Graphit in Urgesteinen, Erze (Fig. 21), oder andere Einschlüsse stark beanspruchter Gesteinsmassen (Flasergneis) verhalten sich hierbei völlig gleichartig.

4. Auch sogenannte „Überfaltungen“ (Fig. 15, 16) finden ihren Massenausgleich unmittelbar im Bereich der Faltung.

b) *Störungen parallel zur Schichtung.* Manchmal finden sich innerhalb eines *parallelschichtigen*, anscheinend ungestörten Gesteinskomplexes an- und abschwellende hochplastische (Fig. 17) oder stark gestörte spröde (Fig. 18, 19) Gesteinszonen.

Auf Verschiebungsvorgänge als Ursache dieser eigenartigen Störungszone deuten in diesen Fällen oft Schubflächen und Gleitstriemen hin¹⁾.

c) *Auftreibungen zwischen spröden Schichten.* Einen auffällig geringen Ausgleichsbereich haben schließlich auch Störungen innerhalb eines parallelschichtigen Verbandes, die sozusagen von innen heraus („autotektonisch“) erfolgen.

Wenn beispielsweise Tonmassen durch Aufnahme von Wasser quellen (Braunkohlen- und Steinsalzlager) oder Anhydritlagen, die zwischen anderen Gesteinsarten eingeschaltet sind, durch Umsetzung mit Wasser zu Gips (Fig. 23) werden (Salzbergwerke, Gipsbrüche), dann pflegen sie sich in „gekröseartige“ Falten zu legen²⁾. Das unmittelbar angrenzende Gesteinsmaterial füllt dann die Faltenbögen derart aus, daß die weiter folgenden Schichten — wiewohl sie infolge der Vermehrung des Volumens der gefalteten Schichtenpartie aufgetrieben werden — doch im übrigen ungestört bleiben. Auch die Schichten bei Eindringen („Intrusion“) von Tiefengesteinen im Falle der Lakkolithbildung (s. auch die Ausbreitung der Basaltmassen Fig. 12) verhalten sich höchstwahrscheinlich so, wie es das Prinzip des Schnellausgleiches verlangt.

¹⁾ Teilweise anderer Auffassung sind z. B.: W. J. MILLER, *Intraformational Corrugated Rocks*, Journ. of Geol. 30, 1922, 587/610. Fig. 4, 7 und 10. F. HAHN, *Untermeerische Gleitungen bei Trennton-Falls (Nordamerika) und ihr Verhältnis zu ähnlichen Störungsbildern*, n. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. Beil.-Bd. XXXVI, S. 24. 1913. W. SALOMON, *Grundzüge der Geologie I*, S. 139ff. *Quellfaltung, Gleitfaltung (Subaquatische und subaerische)*, O. REISS, *Geognost. Jahresber.-Bd.*

²⁾ S. auch W. J. MILLER, a. a. O. W. SALOMON a. a. O.

Anwendung für Geologie und Bergbau.

Der Massenausgleich bei örtlichem Angriff tektonischer Kräfte unterliegt also stets den gleichen Gesetzen. In manchen Fällen läßt sich sein Verlauf sogar aus der Erhaltung des Gesamtvolumens geometrisch verfolgen. Der große Wert dieser Tatsachen für die geologische Forschung und für den Bergbau liegt darin, daß nunmehr eine planmäßige Konstruktion von Störungszone und deren Einordnung in Nachbargebiete ungestörter Lagerungsverhältnisse ermöglicht ist.

Die bisherige Arbeitsweise hat bekanntlich im Bergbau manchmal zu recht kostspieligen und verderblichen Fehlaufschlüssen und in der Geologie zur Heranziehung von Hypothesen geführt, die unter dem Gesichtspunkt der Mechanik nicht haltbar sind.

3. Ziele.

Eine wichtige Aufgabe der mechanischen Technologie ist die Vorhersage des Verhaltens eines bestimmten Körpers, wenn er dem Angriff bestimmter Kräfte ausgesetzt ist oder wenn er in eine bestimmte Form gezwungen wird. Das Endziel ist die Beurteilung der Möglichkeit einer bestimmten Umformung und die Berechnung des dazu aufzuwendenden Arbeitsbedarfs.

Andererseits sucht die geologische Forschung, nachdem erst einmal der vorhandene Zustand gestörter Gebiete durch Konstruktion ermittelt ist, die Wirkungsweise tektonischer Kräfte zu ergründen, über die zur Zeit wenig befriedigende Anschauungen bestehen.

Beide Wissenszweige vermögen sich, wie die Ausführungen gezeigt haben dürften, gegenseitig fruchtbringend zu ergänzen.

Die Bedeutung des hier vorgenommenen Verknüpfungsversuches liegt für die Geologie darin, daß sie erfahrungsgemäß erkannte und experimentell nachprüfbar Gesetze der Metallverformung an Stelle rein geologischer Arbeitshypothesen zu setzen vermag.

Für die Technologie besteht der Nutzen unter anderem darin, daß die Gesetzmäßigkeiten der Verformungsvorgänge an den mit bloßem Auge verfolgbaren Gliederungen geschichteter Gesteinsmassen in natürlichen Aufschlüssen losgelöst von der unvermeidlichen Starrheit des Experiments erkannt werden können.

Anmerkungen zu den Figuren 9—23.

A → ← B Ausgleichsbereich.

Fig. 9. Permische Salzlager; Graf Moltkeschacht bei Schönebeck-Magdeburg; E. SEIDL.

Fig. 10, 11, 12, 15, 17, 20. Siehe insbesondere die Konstruktionen in den Abhandlungen von E. SEIDL über Salzlagerstätten, *Zeitschr. d. dtsh. geol. Ges.* 65, 124ff. 1913; *Arch. f. Lagerstättenforschung* 1914, H. 10; und 1922, H. 13; *Kali* 1923, S. 7ff. sowie die Experimente von F. SCHUB, *Z. Kali* 1922, H. 1, S. 145ff.

Fig. 10. ♣, Bl. Kalisalzschächte und Bohrungen projiziert.

- Fig. 11. Siehe die Abhandlungen von E. SEIDL, die 1926 über die Bergbauaufschlüsse des permischen Salzlagers in den Nördlichen Kalkalpen erscheinen.
- Fig. 12. E. SEIDL betr. Werra-Fulda-Kalialzgebiet. Z. Kali 1923, S. 7ff und Bild 23; o. K. = oberes Kalilager, u. K. = unteres Kalilager.
- Fig. 13. Steinkohlformation; Oberschlesien, Veronikaflöz, Steinkohlenbergwerk Königin Luise-Ostfeld. Aufnahme K. SEIDL, 1920.
- Fig. 14. Steinkohlformation; Saarbrücken, Flöz Friedrich, Steinkohlengrube Itzenblitz, A. UTHEMANN, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1894, S. 149.
- Fig. 15. Permische Salzlager in Mitteldeutschland; Störungszone des Oberen Allertales; Kaliwerk Burbach. E. SEIDL, Arch. f. Lagerstättenforschung H. 26, S. 131, Bild 46.
- Fig. 16. Die vielumstrittene „Glerner Doppelfalte“ im nördlichen Teil der Westalpen nach der Auffassung von A. ESCHER VON DER LINTH, H. MYLIUS, E. SEIDL (frühere Auffassung von A. HEIM). ALB. HEIM, Untersuchungen über den Mechanismus der Gebirgsbildung 1878, Atlas: Taf. IV—VII. ALB. HEIM, Geologie der Schweiz, Bd. II, I. H., S. 12. H. MYLIUS, Ein geologisches Profil vom Säntis zu den Bergamasker Alpen. N. Jb. f. Min. 1917, Beil., 41, 237—341.
- Fig. 17. Permische Salzlager in Mitteldeutschland, Mansfelder Salzbecken; Oberrisdorfer Schlucht; älteres und jüngerer Steinsalzlager getrennt durch ein Anhydrit-(A), Salzton-(T) und Kalilager-(K). Die Längen zwischen den Bohrungen sind stark

verkürzt. y = Salzzugrenze; 10, 17 ... Bohrungen. E. SEIDL, betr. Werra-Fulda-Kalialzgebiet, S. 7ff., Bild 7.

- Fig. 18. Permische Steinkohlenlager; Böhmen. Rohanstollen der Valeskabaue. O. STUTZER, Kohle S. 332 (nach F. KATZER, Geologie von Böhmen).
- Fig. 19. Streckenaufschluß eines Teiles des etwa 20 m mächtigen älteren Kalilagers des Permischen Salzlagers im Stassfurter Salzbecken.
- Fig. 20. Tonbank von ursprünglich 4 m Mächtigkeit im jüngeren Steinsalz des permischen Salzlagers, Mitteldeutschland (Symmetrielinie S—S). E. SEIDL, Arch. f. Lagerstättenforschung H. 10, S. 56, Bild 27.
- Fig. 21. Kupferkieslager Rammelsberg, Harz (Grundriß). Das „Neue Lager“ wurde erst sehr spät entdeckt, weil man die Verjüngungen als ursprünglich und nicht tektonisch gesetzmäßig entstanden annahm. KLOCKMANN nach W. STELZNER und A. BERGEAT, Die Erzlagerstätten.
- Fig. 22. Tektonisch deformierte Anhydrit-Tonbank im permischen Salzlager der Nördlichen Kalkalpen; Salzbergwerk von Berchtesgaden; Belegstück aus der Sammlung E. SEIDL.
- Fig. 23. Belegstück a. d. Sammlung d. Techn. Hochschule Charlottenburg.

Wir danken Frl. CH. ZIEROLD bestens für die Mitwirkung an der Untersuchung.

Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung,

Berlin-Dahlem, den 31. 10. 1925.

Depolymerisation oder Dispergierung der Cellulose?

VON R. O. HERZOG und D. KRÜGER, Berlin-Dahlem.

Den Aufbau der Cellulose¹⁾ stellt man sich zur Zeit derart vor, daß eine bestimmte selbständige Atomgruppe, die der durch Analyse gewonnenen Bruttoformel ($C_2H_{10}O_5$) oder deren ganzzahligem Vielfachen²⁾ entspricht, als Baustein mit ihresgleichen verknüpft ist.

Diskutiert wird die Frage, ob diese Bausteine in der Cellulose miteinander durch *chemische Valenz*- oder durch *Kohäsionskräfte* verbunden sind. Zur letzten Anschauung führte der Nachweis, daß die Cellulose kristallisiert ist. In diesem Falle hindert zunächst nichts, anzunehmen, daß diese Bausteine zueinander in demselben Verhältnis wie homöopolare Moleküle in irgendeinem anderen Kristall stehen, und ihren Zusammenhalt wie sonst auf Kohäsionskräfte zurückzuführen.

Letzten Endes ist die Differenzierung zwischen

1) Dasselbe Aufbauprinzip scheint sich, wie man aus der röntgenspektrographischen Untersuchung im Zusammenhang mit den chemischen Erfahrungen — besonders seit den schönen Versuchen von M. BERGMANN (Ann. d. Ch. 445, 1. 1925) — schließen muß, nicht nur ganz allgemein bei den Polysacchariden, sondern auch bei den Proteinen (wenigstens den Skleroproteinen), Chitin, Kautschuk und vielleicht auch anderen als hochmolekular angesehenen Körperklassen wiederzufinden. Demgemäß läßt sich ein Teil der obigen Ausführung direkt auf sie übertragen.

2) Auf Grund der kristallographischen Symmetrieverhältnisse kommt nur das 1-, 2- oder 4fache der Bruttoformel in Betracht.

Kohäsions- und Valenzkräften heute nur mehr eine Nomenklaturfrage, die man nach Zweckmäßigkeitsgründen entscheiden wird¹⁾. Aber es ist — und zwar gerade bei quellbaren Stoffen wie Cellulose — keineswegs leicht zu unterscheiden, ob man es mit einer „Oberflächenreaktion“ zu tun hat oder nicht. Es ist im allgemeinen üblich, dort von Valenzwirkung zu sprechen, wo entweder direkt *stöchiometrische* Verhältnisse zwischen den Reaktionsteilnehmern vorliegen oder wo wenigstens — im homogenen System — eine thermodynamisch definierbare *Gleichgewichtskonstante* (Polymerisations-, Assoziationsfaktor) auf solche hinweist. Dagegen hängt die Kohäsion (Adsorption usw.) von der Größe, Form, Entfernung der wirksamen *Oberfläche* ab. Die quantitative Forderung der Valenzchemie ist weder beim Cellulosekristallit noch beim Kolloidteilchen erfüllt. *Die Zahl* der im Kristall zusammengefaßten chemischen Bausteine ist *nicht charakteristisch*, sondern das zufällige Ergebnis des Kristallwachstums, z. B. von den biologischen Entstehungsbedingungen in den verschiedenen Pflanzarten abhängig. Das gefundene Mittel der Teilchengröße ist ein statistischer Wert, er kann nicht auf thermodynamische Gleichgewichtsbeziehungen zurück-

1) Vgl. dazu die klaren Ausführungen bei R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl., S. 93 u. ff. 1925. — S. übrigens auch K. HERZFELD, Kinetik S. 297 in MÜLLER-POUILLET III. 11. Aufl.

geführt werden wie echte mittlere Molekulargewichte z. B. bei dissoziierten oder polymerisierten Gasen.

Dazu kommt ein zweiter Punkt. In der *krystallisierten* Cellulose entspricht die geometrische Lagerung der Atomkomplexe gegeneinander zugleich den *Forderungen der Strukturchemie*, so daß in dieser Hinsicht kein Einwand gegen den Versuch, den ganzen Krystall, ebensogut wie etwa den Kochsalzkrystall, als *ein* Molekül zu bezeichnen, erhoben werden kann¹⁾. Anders liegt dies bei der nitrierten oder acetylierten Cellulose, die sich nur dann als krystallisiert erweist, wenn die Reaktion in bestimmter Weise geleitet wird. Auch bei der Mercerisation und bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure in Abwesenheit von Schwefelsäure ergibt sich, daß die Reaktionsprodukte aus *amorphen* Kolloidpartikeln bestehen. *Dann aber fällt die strukturell (geometrisch) erlaubte Auffassung der Teilchen als Riesemolekül weg.*

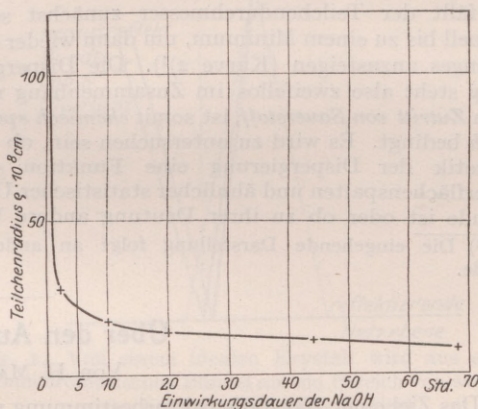
Wir haben, um der hier erörterten Fragestellung gerecht zu werden, seit einigen Jahren Versuche verschiedener Art angestellt.

Es ließ sich zeigen, daß die Cellulose sich chemisch so umzusetzen vermag (in Nitro- oder Acetylcellulose), daß die Anzahl der Cellulosebausteine in einem Krystall des Umwandlungsproduktes (in erster Annäherung) ebenso groß ist wie in dem ursprünglichen Cellulosekrystall²⁾. Ferner gelingt es, kolloide Lösungen dieser Umwandlungsprodukte herzustellen, deren Teilchengröße der des Kryställchens entspricht³⁾. Dies läßt auf ein Zusammenhalten der Cellulosebausteine untereinander schließen, das chemische Umsetzung und Einwirkung des Dispersionsmittels überdauert. Aus der Festigkeit des Zusammenhaltens lassen sich freilich nicht ohne weiteres Schlüsse auf die wirksamen Kräfte ziehen, wie dies gelegentlich geschieht. Wenn man von den „dissoziierenden Kräften“ des Lösungsmittels — die hier zur Dispergierung in die Bausteine nicht ausreichen — spricht, so ist die qualitative, „spezifische“ Wirkung mindestens so bedeutungsvoll wie die quantitative; das *spezifische* ist ja eben das *chemische Problem*.

Um zu einem Einblick zu gelangen, sind Untersuchungen in die Wege geleitet worden, um die Aufhebung des Zusammenhaltes zwischen den Cellulosebausteinen, m. a. W. die Abnahme der Teilchengröße, in ihrer Abhängigkeit von der Natur der einwirkenden Mittel zu untersuchen, wie starker Säuren, Alkalien, des SCHWEIZERSCHEN Reagens. Seit langem hat man ja aus der Abnahme der Viscosität, die z. B. die Lösungen der Cellulosenitrate je nach der Reaktionsdauer und den Konzentrationsverhältnissen der Nitriersäure zeigen, auf eine Molekular-

gewichtsverminderung (= Teilchenverkleinerung) geschlossen. In neuer Zeit haben z. B. K. HESS, W. WELTZIEN und E. MESSMER¹⁾ Molekulargewichtsbestimmungen an Acetylierungsprodukten, E. HEUSER und N. NIEMER²⁾ an methylierten Cellulosen angestellt und je nach der Vorgeschichte der Cellulose verschiedene Teilchengrößen gefunden. Zum Teil im Hinblick auf die Dispersionsfähigkeit haben sie mit sehr geringen Teilchengrößen gearbeitet („Molekulargewicht“ etwa bis zu 10 000). Um nicht an gewisse Grenzen des Dispersionsgrades gebunden zu sein, haben wir uns der *Diffusion* zur Bestimmung der Teilchengröße bedient.

Bei der *Acetylcellulose* hat HESS, l. c. die Vermutung ausgesprochen, daß die Teilchengröße es ist, die die „Löslichkeit“ in verschiedenen Lösungsmitteln bedingt. Unsere Versuche ergaben, daß die Dispersionsfähigkeit der nach D. R. P. 184 201



Kurve 1. Einwirkung von NaOH auf Cellulose bei Gegenwart von Luft.

(1907) aus verschiedenem Cellulosematerial und unter Veränderung der Acetylierungsdauer hergestellten Acetylcellulose in *Aceton* von einem Teilchendurchmesser von ca. 20 $\mu\mu$ abwärts, die Dispersionsfähigkeit in *Äthylacetat* von einem Teilchendurchmesser von ca. 5 $\mu\mu$ abwärts beginnt. Noch größer ist der Durchmesser bei Produkten, die in halogenhaltigen Verbindungen dispergierbar sind. In Epichlorhydrin wurde eine Teilchengröße von 35 $\mu\mu$ gefunden. Ergebnisse dieser Art lassen sich aber nicht zu Schlüssen chemisch-qualitativer Art verwenden; um so weniger als die Dispergierung eines homogenen Gebildes, als das wir das Acetylcelluloseteilchen ansehen können, u. a. von der Oberflächenspannung zwischen Teilchen und flüssiger Phase abhängt und daher mit der Größe der ersteren verknüpft ist.

Von erheblich größerem Interesse sind Be-

¹⁾ H. STAUDINGER, B. B. 53, 1082. 1920; Zeitschr. f. angew. Chem. 38, 226. 1925; Helv. chim. acta 8, 41. 1925.

²⁾ Versuche von TH. NIKL.

³⁾ Versuche von D. KRÜGER.

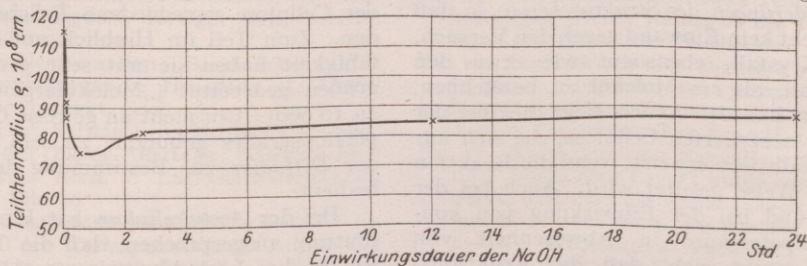
¹⁾ Liebigs Ann. d. Chem. 435, 101. 1923.

²⁾ Cellulosechemie 6, 101. 1925. Siehe auch K. HESS und WITTELSBACH, Z. Ang. 34, 449. 1921; B. 54, 3232. 1921; ferner die vorstehenden Anm. u. a.

obachtungen, die bei der *Einwirkung von starker Natronlauge* (etwa 17%) auf Cellulose gemacht wurden. Wird die mit NaOH getränkte Cellulose wieder ausgepreßt und so der Luft ausgesetzt, so nimmt die Teilchengröße mit der Zeit stetig ab (Kurve 1). Läßt man sie dagegen in der Lauge,

sachen, ein „spezifisches Aufbauprinzip“, hinzugezogen werden müssen¹⁾.

Die im vorstehenden skizzierten Erwägungen und Beobachtungen sollen zur Klärung der Begriffe beitragen, die durch unscharfe Definitionen, wie sie besonders für den Valenzbegriff charakteri-



Kurve 2: Einwirkung von NaOH auf Cellulose ohne Zutritt von Luft.

so fällt der Teilchendurchmesser zunächst sehr schnell bis zu einem Minimum, um dann wieder ein geringes anzusteigen (Kurve 2)¹⁾. Die Dispergierung steht also zweifellos im Zusammenhang mit dem *Zutritt von Sauerstoff*, ist somit *chemisch spezifisch* bedingt. Es wird zu untersuchen sein, ob die Kinetik der Dispergierung eine Funktion der Oberflächenspalten und ähnlicher statistischer Umstände ist oder ob zu ihrer Deutung andere Ur-

¹⁾ Die eingehende Darstellung folgt an anderer Stelle.

stisch sind, bedingt werden. Zweifellos liegt freilich gerade in dieser Unschärfe ein unleugbarer Vorteil für die Anpassungsfähigkeit des chemischen Systems. Die Intuition vermag zur Synthese, dem eigentlichen chemischen Ziel, zu führen, das vielleicht auch auf dem hier berührten Gebiete eher erreicht sein könnte²⁾ als die klare Erkenntnis.

¹⁾ Ganz ebenso wird vermutlich die Pepsinwirkung auf Proteine zu diskutieren sein.

²⁾ Vgl. M. BERGMANN I. c.

Über den Aufbau der Krystalle.

Von H. MARK, Berlin-Dahlem.

Das Ziel einer Krystallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen sieht man dann als erreicht an, wenn die Größe der Basiszelle und die Koordinaten aller in ihr befindlichen Atome festgelegt sind. Man kennt dann denjenigen Bereich, aus welchem — nach der Behauptung der Krystallstrukturtheorie — der ganze makroskopische Krystall durch bloße sehr häufige Parallelverschiebung nach drei Richtungen im Raum erzeugt werden kann; kennt also, da durch die Translation keine neuen Merkmale hinzukommen, den ganzen Krystall — wenn die obige Behauptung der Strukturtheorie für die gewöhnlich als Einkristalle bezeichneten Körper zutrifft.

Man war lange geneigt, dies für die Mehrzahl der wohl ausgebildeten natürlichen und künstlichen Krystalle anzunehmen, insbesondere also für ausgesuchte, optisch einwandfreie Stücke von Kalkspat, Steinsalz, Flußspat u. a. m., ist aber in neuerer¹⁾

¹⁾ Vgl. z. B. A. SMEKAL, Wiener Akad. Ber., Sitzung vom 25. Juni 1925; dort auch Hinweise auf andere Literaturstellen. Bei *verformten* Krystallen nimmt man schon seit längerer Zeit eine innere Inhomogenität an und erklärt durch sie die Verfestigungsvorgänge. Hierbei hat sich besonders eine von M. POLANYI stammende Präzisierung der „Gitterstörungen“ gut bewährt; z. B. bei G. MASING und M. POLANYI, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* II. Bd. Springer 1923.

Zeit durch verschiedene Erscheinungen darauf geführt worden, die Gültigkeit dieser Annahme in vielen Fällen in Zweifel zu ziehen und die „Einkristalle“ als aus sehr vielen kleinen, *fast* genau gleichorientierten Kryställchen bestehend anzusehen. Die „streng“ translatorische Identität der Elementarkörper gilt also nur für gewisse kleine Bereiche und nicht für den ganzen Krystall. Von den Tatsachen, welche hierauf führen, seien im folgenden nur die durch Röntgenuntersuchungen ermittelten angeführt, weil sie wohl den direktesten Hinweis auf das Vorhandensein einer derartigen „Mosaikstruktur“¹⁾ der Krystalle liefern. Zum Verständnis der Bedeutung dieser Erscheinungen ist es zunächst nötig, ganz kurz die Entwicklung der Beugungstheorie der Röntgenstrahlen seit der LAUESCHEN Entdeckung anzudeuten.

Die LAUESCHE Theorie in ihrer ursprünglichen Form wird nur bei sehr kleinen Kryställchen den tatsächlichen Verhältnissen gerecht. In ihr ist vorausgesetzt, daß die in das Krystallinnere eindringende Welle sich hier mit ungeschwächter Intensität fortpflanzt, was exakt niemals erfüllt

¹⁾ Die von P. P. EWALD stammende Bezeichnung „Mosaikkrystall“ gibt sehr gut die wesentlichsten Eigenschaften dieser Körper wieder und soll daher im folgenden stets angewendet werden.

sien kann, da ihr ja durch die zum Mitschwingen angeregten Atome fortwährend Energie entzogen wird. Bei großen Krystallen z. B. von 1 mm Kantenlänge ist aber diese Voraussetzung auch nicht annähernd erfüllt, da hier die Atome der letzten Netzebene sicher nicht so stark angeregt werden, als die der ersten, weil der Strahl 10^6-10^7 Netzebenen durchsetzen muß, ehe er an die letzte gelangt. Bei einem Kryställchen hingegen, welches nur 10^3-10^4 Netzebenen dick ist, würde diese Vernachlässigung der Dämpfung des Primärstrahles durch die Reflexion — der sogenannten Extinktion — keine allzugroße Entfernung von den tatsächlichen Verhältnissen bedeuten, besonders dann nicht, wenn jedes einzelne Atom nur in geringem Maße zum Mitschwingen angeregt wird.

Die Fortführung der Theorie durch die Berücksichtigung der Extinktion verdankt man EWALD und DARWIN¹⁾, welche unabhängig voneinander zu demselben Ergebnis gelangten: Wenn eine monochromatische ebene Röntgenwelle in einen Krystall von ganz einheitlichem Bau unter einem Reflexionswinkel eindringt, wird innerhalb einer Schicht von

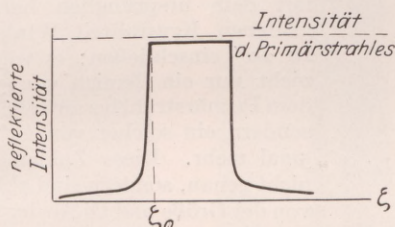


Fig. 1. Die reflektierte Intensität ist hier als Funktion einer Größe ξ aufgetragen; diese hängt mit dem Winkel ϑ , den der einfallende Strahl mit der reflektierenden Ebene einschließt, eng zusammen. Dort wo bei ξ_0 die gestrichelte Ordinate gezeichnet ist, hat ξ den Wert Null; dieser Punkt entspricht derjenigen Stellung des Krystalles, in welcher ϑ die BRAGGSche Bedingung erfüllt.

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta_0$$

bestimmter Dicke (etwa $10^{-2}-10^{-5}$ cm) die gesamte einfallende Energie in die Reflexionsrichtung hinüber gelenkt. Diese „Totalreflexion“ findet aber nicht nur unter einem ganz bestimmten Winkelwert statt, sondern innerhalb eines kleinen Bereiches, der bei leichtatomigen Krystallen und mittelharter Strahlung etwa 4–6 Bogensekunden beträgt. Zu beiden Seiten dieses Bereiches fällt das Reflexionsvermögen sehr stark ab, wie dies die Fig. 1 zeigt, welche der grundlegenden Arbeit von P. P. EWALD entstammt.

Wenn man nun einen Krystall von geeigneter Dicke — also größer als 10^{-3} cm — und vollkommen einheitlichem Aufbau mit einem monochromatischen Röntgenstrahl von einer gewissen Divergenz — z. B. 1° — bestrahlt, und dafür sorgt, daß die Intensität über den ganzen Divergenz-

bereich gleichförmig verteilt ist, so wird aus diesem Bündel nur derjenige Anteil von etwa $5''$ Breite total herausreflektiert, welcher die von der EWALD-DARWINSchen Formel vorgeschriebenen Neigung zur reflektierenden Netzebene besitzt¹⁾. In der Fig. 2 ist dies für den Fall dargestellt, daß die reflektierende Netzebene gleichzeitig die Krystalloberfläche bildet; die Winkelbereiche sind maßstäblich stark vergrößert, da man den Winkel von einem Grad nur schlecht, den von $5''$ überhaupt nicht zeichnen kann²⁾. In der Figur sind daher an Stelle eines Grades 20 Grade und an Stelle von 5 Sekunden 2 Grade gezeichnet; die Divergenz ist also in Wirklichkeit $1/20$ bzw. $1/720$ der in der Figur gezeichneten. Mißt man nun in einer Ionisationskammer mit breitem Spalt (über 1° Breite) einmal die auf den Krystall auffallende Intensität und

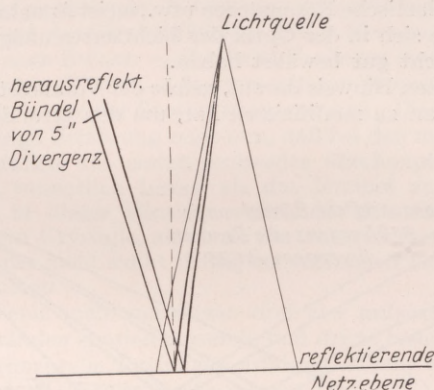


Fig. 2. Von einem idealen Krystall wird aus einem monochromatischen Bündel nur ein Bereich von wenigen Sekunden herausreflektiert.

dann die von ihm reflektierte, so hat man bei Gültigkeit der EWALD-DARWINSchen Theorie zu erwarten, daß sie sich verhalten wie die Winkelbereiche, daß also

$$\frac{J_r}{J_o} = \frac{5''}{3600''} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

J_o = einfallende Intensität.
 J_r = reflektierte Intensität.

Experimentell findet man einen um 1–3 Zehnerpotenzen größeren Wert. Diese Tatsache ist bereits im Jahre 1914 von DARWIN und MOSLEY festgestellt worden, allerdings unter Versuchsbedingungen, welche komplizierter waren, als die hier skizzierten, so daß auch die hier gegebenen

1) Diese Behauptung gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß sich das Krystallgitter einer Kugelwelle vom Divergenzbereich 1° gegenüber genau so verhält wie einer ebenen Welle. Dies ist exakt sicher nicht der Fall, gilt jedoch wahrscheinlich mit sehr guter Näherung.

2) Die Bogensekunde ist eine außerordentlich kleine Größe; ein 50-Pfennigstück sieht man in einer Entfernung von 20 km unter dem Winkel von $1''$; am Erdäquator beträgt eine Bogensekunde etwa 30 m.

1) C. G. DARWIN, Philosoph. mag. 27, 315, 675. 1914; P. P. EWALD, Ann. d. Phys. 49, 1, 117. 1916; ferner P. P. EWALD, Phys. Zeitschr. 26, 29. 1925.

Zahlen mit den dort befindlichen nicht direkt verglichen werden können.

Welche Schlüsse erlaubt diese Diskrepanz zwischen Erfahrung und Theorie zu ziehen?

Da an der Realität des experimentellen Befundes hier nicht gezweifelt werden kann, wird man dazu geführt, eine Revision der der Theorie zugrunde liegenden Voraussetzungen vorzunehmen.

Eine wesentliche Voraussetzung ist, daß der ganze Krystall einheitlich aufgebaut sei, daß er also im Sinne der Krystallstrukturtheorie aus einem einzigen Elementarbereich durch Parallelverschiebung entstanden gedacht werden kann. Weitere Voraussetzungen sind die, daß die klassische Theorie für diese Vorgänge noch kompetent bleibt, daß sich die Atome den elektromagnetischen Wellen gegenüber so verhalten wie isotrope, quasielastische Resonatoren usw., meist Annahmen, welche sich in der Optik der Lichtzerstreuung bisher recht gut bewährt haben.

Einen Hinweis darauf, welche der Voraussetzungen man zu modifizieren hat, um den gefundenen

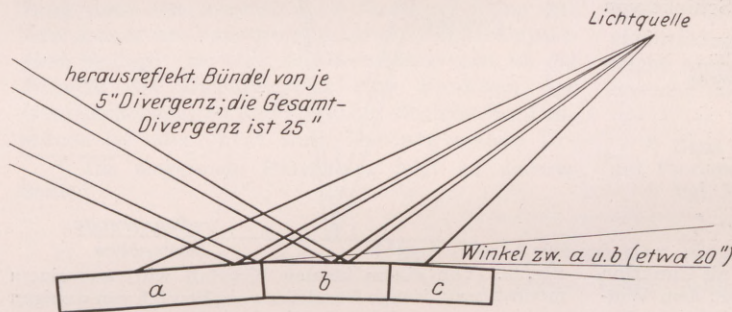


Fig. 3. Reflexion von einem Krystallstück, welches aus mehreren getrennten Bereichen besteht.

Tatsachen gerecht zu werden, liefert der Versuch, verschiedene Individuen derselben Krystallart — z. B. CaCO_3 — miteinander zu vergleichen. Wenn der Grund des zu hohen Reflexionsvermögens in den elektrodynamischen Annahmen der Theorie läge, müßten sich die verschiedenen Exemplare analog verhalten; sie tun dies aber nicht; vielmehr

ist das experimentell gefundene Verhältnis $\frac{J_r}{J_o}$ sehr stark von der Herkunft und Vorgeschichte des Krystalles abhängig und es gelingt bei entsprechend sorgfältiger Auswahl und Behandlung des Krystalles sogar, den theoretisch geforderten Wert zu erreichen. Man geht also wohl nicht fehl, wenn man den Grund des zu großen Reflexionsvermögens in der Natur der verwendeten Krystalle sucht. Die Struktur, welche man hierbei für den Krystall annehmen muß, um in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu kommen, ist schematisch in Fig. 3 dargestellt.

Die Oberfläche des Krystalles ist hier in Bereiche eingeteilt, deren jeder ein in sich einheitlicher Krystall ist, die jedoch miteinander kleine Winkel — von mehreren Sekunden — bilden. Die Ober-

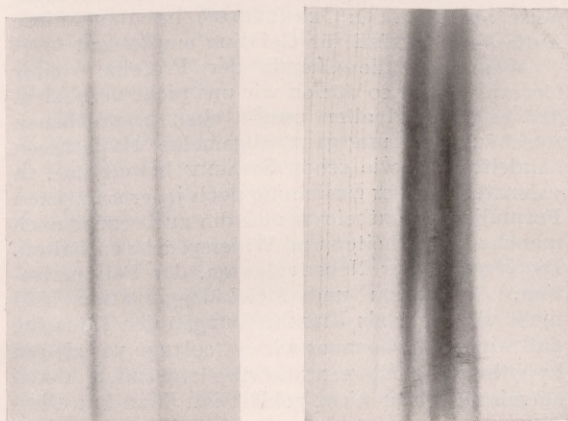
fläche von b schließt z. B. mit der von a einen Winkel von 20 Sekunden ein, eben so groß seien die mittleren Winkel zwischen den anderen Kryställchen; die Dicke sei so groß, daß totale Reflexion erfolgt. Läßt man hieran wiederum einen Strahl, dessen Intensität gleichmäßig über den Divergenzbereich von einem Grad verteilt ist, reflektiert werden, so wird jetzt nicht mehr nur diejenige Intensität herausreflektiert, welche einen Bereich von 5 Sekunden erfüllt, sondern wesentlich mehr. Dies zeigt die Fig. 3; bei ihrer Konstruktion sind wieder die schon in Fig. 2 gebrauchten Winkelvergrößerungen beibehalten. Nehmen wir an, das Krystall befindet sich 120 mm von der punktförmigen Lichtquelle entfernt; dann beleuchtet der Strahl eine Fläche, welche 2 mm im Quadrat beträgt; der Öffnungswinkel von 5'' entspricht einer Fläche von etwa 0,002 mm Seitenlänge, also ein 10^{-6} Teil der ganzen beleuchteten Fläche; dieser kleine Teil hat im Falle des idealen Krystalles den ganzen Reflexionsvorgang geleistet. Jetzt gibt es aber neben dieser Orientierung noch andere — in

der Figur als b gezeichnet — welche mit dem ursprünglich herausgegriffenen Krystallteil Winkel bis zu 20'' einschließen; es wird also nicht nur ein Bereich von 5'' aus dem Primärstrahl herausreflektiert, sondern ein solcher von 25'', also 5mal mehr. Diese Zahlen gelten nicht genau, sondern sind abhängig von der Größe und Dicke der einzelnen Teile des „Mosaikkristalles“ und natürlich in hohem Maße von dem maximalen Winkel, um welchen die kleinen Bereiche aus der idealen Oberfläche herausgedreht sind.

Zur Charakterisierung eines natürlichen Krystalles sind also die Angabe der mittleren Größe (und Form) sowie der räumlichen Verteilung der einheitlichen Gitterbereiche nötig. DARWIN hat berechnet, wie diese Größen mit dem experimentell gefundenen Verhältnis $\frac{J_r}{J_o}$ zusammenhängen; doch gilt dieser Zusammenhang nur unter gewissen vereinfachenden Annahmen.

Es ist daher angenehm, daß es gelingt, auch noch auf eine andere Weise die „Mosaikstruktur“ der Krystalle zu prüfen. Wenn man nämlich den in der Fig. 2 und 3 schematisierten Versuch anstellt und den reflektierten Strahl in einer kleinen — etwa 10 cm — und einer größeren Entfernung — etwa 10 m — auf die Platte bringt, so muß im Falle eines idealen Krystalles die Breite dieser Reflexionen sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden, da die Divergenz des reflektierten Bündels nur 5'' beträgt, was in 10 m Entfernung eine lineare Vorbereitung von 0,3 mm ergibt. Im Falle eines Mosaikkristalles erhält man viel stärkere Verbreiterungen und kann aus dem Öffnungswinkel des reflektierten Strahles auf die maximalen vor-

kommenden Winkel zwischen den einheitlichen Kryställchen schließen; bei einer Abweichung von $1'$ z. B. ist die Reflexion in 10 m Entfernung bereits 3 mm breiter als in 10 cm Entfernung. Aber auch über die Verteilungsfunktion selbst kann man direkt experimentellen Aufschluß erhalten, wenn man die Reflexion ihrer ganzen Breite nach durchphotometriert; aus der relativen Intensität kann man die Zahl der eine bestimmte Orientierung besitzenden Kryställchen erschließen. In Fig. 4 sind die Reflexionen zweier sich verschieden verhaltender Diamanten wiedergegeben; das eine Bild zeigt 2 scharfe Linien, $K\alpha$ und $K\alpha'$ von Rhodium. Es ist in einer Entfernung von 10 m aufgenommen; die Linien sind gegenüber einer Auf-



$K\alpha$ $K\alpha'$

Fig. 4. Das linke Bild zeigt die Reflexion des $Rh K\alpha$ -Dubletts an einem Diamanten, welcher ein einziger Krystall ist, während das rechte Bild die Reflexion derselben Strahlung an einem nicht einheitlichen Diamanten darstellt. Äußerlich sehen beide Krystalle gleich klar und einwandfrei aus.

nahme in 10 cm Entfernung nur um 0,3 mm verbreitert, was dem theoretischen Divergenzbereich entspricht: der Diamant ist ideal, das andere Bild zeigt einen nicht idealen Krystall. Die Reflexion ist stark verbreitert und besitzt an 2 Stellen deutliche Intensitätsmaxima, welche zeigen, daß zwei Orientierungen der kleinen Kryställchen, aus denen der Diamant besteht, besonders bevorzugt sind. Der gesamte Divergenzbereich beträgt etwa 3 Minuten¹⁾.

¹⁾ Wegen dieser Unvollkommenheit der meisten

Auch eine obere Grenze der Krystallgröße läßt sich qualitativ aus der Homogenität der Schwärzung in großer Entfernung erhalten.

Eine von Herrn W. EHRENBERG nach beiden Methoden angestellte orientierende Untersuchung der verschiedensten Substanzen hat ergeben, daß weitaus die meisten vorkommenden Krystalle Mosaikkristalle sind, nur wenige besonders ausgesuchte Diamanten haben sich bisher als einheitliche Gitter erwiesen; an diesen konnte der von der Theorie geforderte Divergenzwinkel verifiziert werden.

Es gibt auch noch einen dritten Hinweis auf die Mosaikstruktur der meisten natürlich vorkommenden Krystalle. Nach der LAUESchen Theorie — also beim Vorhandensein kleiner intakter Gitterbereiche — ist die Intensität der Reflexionen an den verschiedenen Netzebenen proportional dem Quadrat des Strukturformfaktors dieser Ebenen, während nach EWALD — also beim Vorliegen eines einheitlichen Gitters — die Intensitäten proportional den Beträgen der Strukturformfaktoren sind. Die ganze bisherige Erfahrung zeigt nun, daß bei den meisten Krystallen das erstere entweder überhaupt oder doch wesentlich besser als das letztere zutrifft: auch in dieser Hinsicht verhalten sich also die meisten Krystalle, als ob sie aus lauter kleinen miteinander nicht exakt richtig verwachsenen Teilchen bestünden.

Wenn auch von diesen drei hier aufgezählten Umständen speziell der erste und dritte bisher nur experimentelle Prüfungen erfahren haben, welche infolge der hohen Fehlergrenzen (10–15%), bloß als annähernd quantitativ bezeichnet werden können, so ergänzen sie sich doch gegenseitig in so überzeugender Weise, daß man als Ergebnis aller in dieser Richtung angestellten Versuche wohl hinstellen kann: die meisten natürlichen Krystalle haben nicht ein einheitliches den ganzen Bereich durchsetzendes Gitter, sondern bestehen aus vielen kleinen (linear etwa 10^{-4} cm ausgedehnten) in sich einheitlichen Teilen, welche fast genau gleichorientiert sind; die Größe der maximalen Orientierungsfehler ist sehr schwankend: sie beträgt bei äußerlich klar und fehlerfrei erscheinenden Diamanten bis zu 2 Minuten und selbst bei guten Steinsalzkristallen bis zu 15 Minuten.

natürlichen Krystalle benutzt man in der Präzisionspektroskopie der Röntgenstrahlen meist die Fokussierungsmethode. Vgl. etwa M. SIEGBAHN, Die Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Springer 1924, S. 55.

Über den hochmolekularen Zustand der Proteine und die Synthese protein-ähnlicher Piperazin-Abkömmlinge¹⁾.

VON M. BERGMANN, Dresden.

Wohl die größte Schwierigkeit der wissenschaftlichen Gerbereichemie liegt in der erhöhten Viel-

¹⁾ Vortrag, gehalten am 21. September 1925 vor der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker in Berlin.

deutigkeit ihrer Experimente, die bedingt ist durch die mangelnde Einheitlichkeit der Haut und den verwickelten und wenig bekannten Aufbau ihrer Proteine. Für eine energische Förderung unseres Wissenschaftszweiges ist vor allem notwendig,

tiefer in die Chemie der Eiweißstoffe einzudringen. Aber dieser Wunsch scheidet nur allzu leicht an den ungünstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Proteine. Man hat es darum mit Recht schon als gewaltigen Erfolg bewundert, daß es gelungen ist, die hydrolytischen Spaltprodukte der Proteine, die Schar von mehr als 20 Aminosäuren, aufzufinden, und daß es durch gemäßigte Hydrolyse sogar geglückt ist, Bruchstücke aus mehreren Aminosäuren, die sog. Peptide (Dipeptide und Polypeptide) abzufangen. Manche wichtigen Gründe sprachen bis vor kurzem dafür, daß die Proteine aus derartigen, allerdings sehr umfangreichen Polypeptiden aufgebaut seien.

Glaubte man auf diese Weise zunächst auf eine verhältnismäßig klare und dem Chemiker sympathische Weise die Strukturfrage gelöst, so ließ doch die verschiedene Wirkungsweise peptischer und tryptischer Fermente auf natürliche Proteine die Vermutung entstehen, daß in den Proteinen zwei verschiedene Bindungselemente, also nicht nur Amidpeptidbindungen vorhanden seien. COHNHEIM¹⁾ hat wohl als erster eine Ansicht ausgesprochen, die später EDM. STIASNY²⁾ in besonders einleuchtender Form entwickelt hat: das Protein soll nicht ein einheitliches Peptidgebilde sein. Die Polypeptide oder Peptone werden vielmehr nur als Großbausteine aufgefaßt, aus denen erst sekundär das Protein zusammengesetzt wird. Die Peptone sind aus Aminosäuren durch echte Peptidbindungen zusammengefügt, haften aber im Proteinmolekül auf andere und selbständigere Weise durch eine feinere Art von Valenzwirkung zusammen. Eine Gleichheit der Polypeptidmizellen im Proteinaggregat wird dabei nicht gefordert.

Etwas später³⁾ habe ich dann die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit gelenkt, an die Stelle der umfangreichen Polypeptide, von welchen COHNHEIM und STIASNY sprachen, viel einfachere Bausteine zu setzen. Ich sprach davon, daß die Aminosäuren im Eiweiß zunächst zu ganz einfachen Untergruppen vereinigt sein könnten, die erst durch weitere Aneinanderlagerungen von anderer Art in größere Gebilde übergehen sollten. Wenn es sich dabei zunächst auch nur um eine unbewiesene Vermutung handelte, so wurden doch bald zwei wichtige experimentelle Feststellungen gemacht, welche gerade dieser Modifikation des Gedankens von COHNHEIM und STIASNY eine wertvolle Stütze zu geben schienen. Bei der Untersuchung verschiedener Proteine nach der Röntgenstrahlmethode erhielt man Interferenzfiguren, die als Beweis periodisch wiederkehrender einfacher Elementarkörper gedeutet wurden. HERZOG und sein Schüler BRILL⁴⁾ zogen z. B. aus der Größe der Elementarkörper beim Seidenfibroin den Schluß, daß sein krystalli-

sierter Anteil aus einem Diketopiperazin (also einem Dipeptidanhidrid) aufgebaut sei, das durch Nebenvalenzen zum eigentlichen Protein, dem Fibroin, polymerisiert sein sollte. Weiter haben dann TROENSEGAARD und SCHMIDT¹⁾ an Gelatine und Gliadin, sowie HERZOG und KOBEL²⁾ am Seidenfibroin in Phenollösung nach dem BECKMANNschen Verfahren Molekulargewichte von nur 200 bis 400 festgestellt³⁾.

Damit hatte die Vorstellung von festgefügtten, größeren Proteinmolekülen eine starke Erschütterung erfahren. Wir verstehen den Widerhall, den die neueren Anschauungen überall fanden, wenn wir sehen, daß auch ein so hervorragender Kenner der Eiweißchemie, wie E. ABDERHALDEN⁴⁾, sich nunmehr voll und ganz der neuen Betrachtungsweise anschloß. O. GERNGROSS⁵⁾ hat dann diese Auffassung speziell für Gelatine empfohlen.

Wenn wir die Chemie der Proteine weiter fördern wollen, so dürfen wir uns nicht verhehlen, daß es sich bei allen unsern eben besprochenen Anschauungen um ganz allgemeine Hypothesen handelte, die, wie schon STIASNY betont hat, in valenztechnischer Beziehung noch jeder schärferen Formulierung entbehren und die auch sonst noch manche Unklarheiten und Widersprüche enthalten. Die Begriffe der Nebenvalenzen, der Polymerisation, Assoziation und Molekülaggregation sind nicht viel mehr als Umschreibungen der Tatsache, daß wir nichts Genaueres wissen, solange wir sie auf hypothetische Elementarkörper anwenden, deren chemische Natur nicht geklärt ist. Man hat allerdings die Vermutung ausgesprochen, daß jene Elementarkörper aus Dipeptidanhidriden, den sog. Diketopiperazinen, bestehen, an deren Vorkommen in den Proteinen schon EMIL FISCHER glaubte⁶⁾. Ich erinnere an die zahlreichen Arbeiten von HERZOG, von ABDERHALDEN und die hübschen Hydrobromidbestimmungen von GOLDSCHMIDT und STEIGERWALD⁷⁾. Aber das Verhalten der bisher bekannt gewordenen Diketopiperazine hat doch so gut wie nichts Proteinartiges an sich. Auch die Fähigkeit vereinzelter Diketopiperazine⁸⁾, unter bestimmten Bedingungen aus nicht wässriger Lö-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **133**, 116. 1924.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **134**, 296. 1924.

³⁾ Übrigens hat schon 1892 C. PAAL das Molekulargewicht von Gelatine in siedendem Wasser zu etwa 900 bestimmt. Ber. d. dtsh. chem. Ges. **25**, 1235. 1892.

⁴⁾ Naturwissenschaften **12**, 716. 1924.

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 87. 1925; Collegium Jg. 1924, S. 425.

⁶⁾ E. FISCHER, Gesammelte Werke, Untersuchungen über Aminosäuren usw. I, S. 80 und Ber. d. dtsh. chem. Ges. **39**, 607. 1906. Vgl. auch R. COHN, Zeitschr. f. physiol. Chem. **29**, 283. 1900 und E. HOYER, Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 347. 1901.

⁷⁾ St. GOLDSCHMIDT und Ch. STEIGERWALD, Ber. d. dtsh. chem. Ges. **58**, 1346. 1925.

⁸⁾ E. FISCHER und H. SCHEIBLER, Glycyl-d-valin-anhydrid, Liebigs Ann. d. Chem. **363**, 136. 1908. Vgl. auch E. FISCHER und E. ABDERHALDEN, Glycyl-leucin-anhydrid, Ber. d. dtsh. chem. Ges. **39**, 2319. 1906.

¹⁾ O. COHNHEIM, Chemie der Eiweißkörper, 3. Aufl., S. 77 und 78. 1911.

²⁾ EDM. STIASNY, Collegium Jg. 1920, S. 256.

³⁾ M. BERGMANN, Collegium Jg. 1922, S. 314.

⁴⁾ R. BRILL, Liebigs Ann. d. Chem. **434**, 204. 1923; R. O. HERZOG, Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 697. 1922.

sung gelatinös auszufallen, hat bei dem ganz normalen Molekulargewicht der wässrigen Lösung nicht viel zu sagen. Übrigens haben auch einige von uns untersuchte Diketopiperazine keinerlei bemerkenswertes Adsorptionsvermögen für Gerbstoffe und Farbstoffe erkennen lassen. E. WALDSCHMIDT-LEITZ und A. SCHÄFFNER¹⁾ haben kürzlich das Verhalten von Diketopiperazinen gegen spezifisch proteolytische Fermente geprüft und aus dem völlig negativen Erfolg den Schluß gezogen, daß am Aufbau enzymatisch spaltbarer Proteine keine erheblichen Mengen von Aminosäureanhydriden beteiligt sein können. Man könnte nun an ein gleichzeitiges Vorkommen von Polypeptiden und Diketopiperazinen denken. Aber die Röntgenspektroskopiker haben sich bisher nicht mit einer solchen Lösung befreunden mögen und haben für kristallisierte Proteine die Forderung vertreten: Alles oder nichts! Entweder nur Peptide oder nur Diketopiperazine!

Meinen synthetischen Versuchen, über deren erstes Ergebnis ich Ihnen schon früher berichten durfte, liegt der Gedanke zugrunde, die Unsicherheiten und Unklarheiten, welche die Untersuchung der komplizierten natürlichen Proteine nicht vermeiden kann, dadurch herabzumindern, daß wir an passend ausgewählten, künstlich aufgebauten Modellen von großer Übersichtlichkeit die Affinitäts- und Strukturverhältnisse des Proteingebietes studieren. In einer Untersuchungsreihe, von der ich heute sprechen möchte und die ich wieder mit den Herren A. MIEKELEY und E. KANN gemeinsam durchführte²⁾, haben wir uns im Anschluß an die zuvor angedeuteten Gedankengänge unter anderem mit folgenden Fragen beschäftigt:

Gelingt es, einfache Aminosäurederivate in einen hochmolekularen Zustand überzuführen, welcher dem Verhalten natürlicher Proteine ähnlich ist?

Welches sind die charakteristischen Eigenschaften des hochmolekularen Zustandes und welcher Art sind die Kräfte, welche ihn bedingen?

Welche chemische Bedeutung kommt den hypothetischen Elementarkörpern hochmolekularer Proteine zu?

Lassen sich Vorstellungen über die Wirkungsweise der verschiedenen proteolytischen Fermente gewinnen?

Und schließlich war noch eine speziellere Frage zu beantworten: Wie läßt sich das Vorkommen von Piperazinringen, für das manche Beobachtungen sprachen, mit der Entstehung von Polypeptiden bei der Hydrolyse in Einklang bringen? Jeder Chemiker wird es bisher für ausgeschlossen erachtet haben, daß ein Piperazin, also das *Anhydrid* eines Dipeptids, durch Hydrolyse in ein Polypeptid mit 4 oder mehr Aminosäuren verwandelt werden kann. Und doch haben wir Derartiges beobachtet.

Unser Versuchsmaterial sind zwei einfache Di-

peptide, die aus den natürlichen Aminosäuren¹⁾ Glykokoll (α -Aminoessigsäure), Alanin (α -Aminopropionsäure) und Serin (α -Amino- β -oxypropionsäure) aufgebaut sind. Sie heißen *Glycylserin* und *Alaninserin* und sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Genauer will ich hier nur die Umwandlungen des Alanylserin besprechen, erwähne aber, daß sich Glycylserin in allen wesentlichen Punkten analog verhält.

Durch doppelte Wasserabspaltung haben wir aus diesen Dipeptiden zwei farblose, kristallisierte, neutrale Verbindungen von den Formeln $C_5H_6O_2N_2$ und $C_6H_8O_2N_2$ erhalten. Ich verzichte hier darauf, im einzelnen zu schildern, wie wir für diese beiden Stoffe die Formeln III und IV bewiesen haben. Erwähnen will ich nur, daß wir das Molekulargewicht in schmelzendem und siedendem Phenol entsprechend diesen Formeln gefunden haben, nämlich für $C_5H_6O_2N_2$ zu 120 statt 126 und für $C_6H_8O_2N_2$ zu 141 statt 140. Wie Sie sehen, handelt es sich um Aminosäureanhydride, die sich von den bekannten Anhydriden natürlicher Aminosäuren, den 2,5-Diketopiperazinen oder 2,5-Dioxopiperazinen nur durch die an den Piperazinring angefügte Methylengruppe unterscheiden. Die formale Ähnlichkeit wird besonders deutlich, wenn man unsere Verbindung IV mit dem lange bekannten Anhydrid des Alanins, dem 3,6-Dimethyl-2,5-dioxopiperazin (Formel XI) vergleicht.

Die wichtigste Eigenschaft unserer Methylen-diketopiperazine II und IV ist die, daß sie durch Auflösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säure ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung in ihrem strukturellen Aufbau so umgewandelt werden können, daß sie jetzt in vielen wesentlichen Punkten große Ähnlichkeit mit den natürlichen Proteinen haben. Ich bezeichne sie im folgenden kurz mit den Formeln $(C_5H_6O_2N_2)_x$ und $(C_6H_8O_2N_2)_x$ ²⁾. Sie lösen sich kaum mehr molekulardispers in Wasser, Alkohol und ähnlichen Mitteln, werden aber genau wie Gelatine, Keratin, Fibroin und Gliadin von heißen Phenolen aufgenommen, und die Phenollösung ergibt Siedepunktserhöhungen, die z. B. für $(C_6H_8O_2N_2)_x$ auf Molekularanteile vom Gewicht 280 hindeuten, also ganz von derselben Größenanordnung wie bei Gelatine, Fibroin und Gliadin. Im Gegensatz zu den einfachen Dipeptiden und zu den gewöhnlichen Diketopiperazinen absorbieren unsere Kunstprodukte trotz ihres einfachen Aufbaues mit großer Geschwindigkeit Gerbstoffe und manche Farbstoffe. Bei der Hydrolyse mit Salz-

¹⁾ Wir haben vorerst nur die inaktiven Formen der Aminosäuren verarbeitet.

²⁾ Zu dem hochmolekularen Methylenmethyldiketopiperazin $(C_6H_8O_2N_2)_x$ bin ich gemeinsam mit F. STATHER auch auf einem ganz anderen Weg gekommen. Er benutzt ein Material, das kein Serin enthält, das Alanylcystinanhydrid. Andererseits bin ich mit E. ENSSLIN vom Glycylserinanhydrid zu einem neuartigen Anhydrid $(C_6H_8O_2N_2)_x$ gelangt, das ganz verschieden ist von der oben beschriebenen Verbindung gleicher Zusammensetzung. Darüber berichten wir bald an anderer Stelle ausführlicher.

¹⁾ Ber. d. dtsh. chem. Ges. 58, 1356. 1925.

²⁾ Liebigs Ann. d. Chem. 445, 17. 1925.

vaten unter allen Umständen eigentümlich bleibt. Der hochmolekulare Zustand der Proteine¹⁾ und unserer proteinähnlichen Kunstprodukte ist vielmehr eine Zustandsform, welche von den physikalischen und chemischen Versuchsbedingungen abhängt.

Wir veranschaulichen uns diese Verhältnisse am besten durch Betrachtung des kristallisierten Zustandes. Wir wissen, daß mit dem Übergang eines Stoffes in den kristallisierten Zustand die Existenz von selbständigen Einzelmolekülen aufgehört, weil die ursprünglichen Moleküle durch Gitterkräfte untereinander verbunden werden. Im kristallisierten Zustand sind alle Stoffe hochmolekular, und der molekular-disperse Zustand wird erst durch Auflösung, Verflüssigung oder Verdampfung wieder hergestellt. Ich betrachte nun die Proteine in ihrem hochmolekularen Zustand ebenfalls als gittermäßig und gitterähnlich²⁾ aufgebaut und glaube, daß sie sich von den Kristallgittern der meisten Stoffe nur durch die Verfestigung der übermolekularen Gitterkräfte in quantitativer Hinsicht unterscheiden. So erklärt es sich, daß die Proteine zwar hochmolekular gegen Wasser und die meisten gebräuchlichen Lösungsmittel, aber molekular-dispergierend gegen Phenole und manche andere Stoffe sind. Die Kräfte, welche den hochmolekularen Zustand der Proteine bedingen und die Vereinigung der hypothetischen Elementarkörper besorgen, sind von derselben Art wie die Gitterkräfte molekular-dispergierender Stoffe und nur durch ihre Größe von ihnen unterschieden.

So erwünscht und so einleuchtend eine derartige einfache Betrachtungsweise auch sein mag, so notwendig schien es mir doch auch, ihre Überzeugungskraft dadurch zu steigern, daß an unseren künstlichen Proteinmodellen noch durch besondere chemische Versuche nachgewiesen wurde, daß sie „hochmolekular“ sind, daß also ihr Zustand ein übermolekularer ist. Gleichzeitig damit kann ich Ihnen einige besondere Eigentümlichkeiten des hochmolekularen Zustandes erläutern und zeigen, daß deren Kenntnis geeignet ist, manche Rätsel der Proteinchemie zu lösen.

Wir haben den Nachweis der hochmolekularen Struktur an unserer Verbindung $(C_6H_8O_2N_2)_x$ (VIII) geführt, die ja durch Zusammenschluß von Molekülen $C_6H_8O_2N_2$ entstanden ist, indem wir zeigten, daß diese Moleküle mit dem Zusammenschluß ihre selbständige Existenz vollständig aufgeben und daß man durch verschiedene chemische Experimente Spaltstücke von verschiedener Größe her-

¹⁾ Alle für den hochmolekularen Zustand der Proteine hier entwickelten Anschauungen möchte ich mutatis mutandis auch für die hochmolekularen Kohlenhydrate und andere, entsprechend aufgebaute hochmolekulare Stoffe als gültig ansehen.

²⁾ Man wird dabei alle Übergänge von rein periodischen Gittern zu mehr oder weniger komplizierten Mischkristallen und solchen Stoffen zu erwarten haben, bei welchen eine Art Pseudoperiodizität nur noch in der Gleichheit der allgemeinen chemischen Natur der einzelnen Pseudoperioden zum Ausdruck kommt.

ausschlagen kann: Zwar haben wir durch sog. katalytische Hydrierung, also durch eine Operation, die gewöhnlich ohne tieferen Eingriff in die Struktur verläuft, ganz glatt Alaninanhydrid erhalten, also Moleküle $C_6H_{10}O_2N_2$. Zwar entstand beim Acetylieren, wie schon erwähnt, ein Diacetat $C_6H_6O_2N_2Ac_2$, das bei der Abspaltung der Acetylene wieder das isomerisierte Piperazin $(C_6H_8O_2N_2)_x$ zurücklieferte. Aber dennoch kann man nicht von definierten Elementarkörpern mit 6 Kohlenstoffatomen sprechen. Denn durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure unter den Bedingungen einer milden Proteinhydrolyse haben wir ein chlorhaltiges Tetrapeptid erhalten, also eine stabile Kette aus 12 Kohlenstoff- und 4 Stickstoffatomen. Und ich erwähnte schon, daß auch bei der Aufspaltung mit Phenol nicht Molekularanteile mit 6, sondern solche mit 12 Kohlenstoffatomen entstanden. Also geben die üblichen Mittel der physikalischen und chemischen Struktur- und Molekulargewichtsbestimmung einmal Verbindungen mit 6, das andere Mal mit 12 Atomen Kohlenstoff. Wir sehen daraus, daß von einem eindeutig umrissenen Elementarkörper, der bei allen molekular-dispersen Aufteilungen und allen Abbaureaktionen zuerst zutage treten müßte, nichts zu erkennen ist. Die mit einer Zerteilung in Bruchstücke verbundene chemische Einwirkung beginnt mit einer Neuverteilung der Gitteraffinitäten: je nach den angewandten Chemikalien werden dabei recht verschiedene angebliche „chemische Elementarkörper“ herausgeholt. Wir dürfen diese Erkenntnis als ein Charakteristikum für den hochmolekularen Zustand unserer künstlichen Proteinmodelle ansehen und dürfen sie auch auf die natürlichen Proteine übertragen.

In der Erkenntnis, daß der hochmolekulare Zustand der Proteine die Existenz der ursprünglichen, aufbauenden Moleküle so weitgehend vernichtet und daß eindeutig bestimmte, wohlumrissene chemische Elementarkörper nicht vorhanden sind, liegt ein grundsätzlicher Fortschritt gegenüber der bisherigen, eingangs geschilderten Betrachtungsweise. Sie glaubte noch an klar umgrenzte Grundmoleküle oder Elementarkörper und wollte ihnen eine fundamentale Bedeutung für den Abbau der Proteine durch Chemikalien und Fermente zuweisen, indem sie eine Desaggregation durch Auflösung angeblich schwacher Nebenvalenzen als Einleitung jeden Abbaus und Erklärung aller kolloidchemischen Phänomene voraussetzte. Wir haben aber bei unseren Versuchen von solchen Desaggregationen zu den ursprünglichen aufbauenden Molekülen nicht viel bemerkt: Wir bauen unsere hochmolekularen Modellproteine wohl aus Diketopiperazinen (Dipeptidanhidriden) auf, hydrolysieren sie aber zu Tetrapeptiden und weiter zu Aminosäuren, ohne eine Diketopiperazin-Zwischenstufe zu berühren.

Unsere Beobachtung, daß durch Abbau unserer hochmolekularen Piperazinmodelle Tetrapeptide entstehen, zeigt, daß die bei Eiweißhydrolysen auftretenden Polypeptide keineswegs, wie man

bisher für selbstverständlich ansah, im Eiweiß vorgebildet sein müssen. Sie können vielmehr auch, ähnlich wie bei unseren Versuchen, aus hochmolekularen Piperazinringen, deren Anwesenheit nicht unwahrscheinlich ist, oder anderen übermolekularen Gebilden erst sekundär bei der Hydrolyse entstehen. Aber natürlich handelt es sich bei diesen Piperazinringen nicht um gewöhnliche 2, 5-Diketopiperazine, sondern jedenfalls um isomere Formen, die im hochmolekularen Zustand vorliegen. Auch unsere Methylen-2,5-diketopiperazine erfahren, bevor sie in den hochmolekularen, proteinähnlichen Zustand übergehen, eine Umlagerung, die von so einschneidender Wirkung ist, daß es uns bisher bei zahlreichen Umsetzungen und Hydrolysen der hochmolekularen Formen nicht geglückt ist, zu den ursprünglichen Methylen-2,5-diketopiperazinen zurückzugelangen. Das grundsätzlich verschiedene Verhalten unserer Methylen-2,5-diketopiperazine und ihrer hochmolekularen Umwandlungsprodukte (über das wir bald noch mehr berichten werden) zeigt anschaulich, wie weit jene Hypothesen noch von den tatsächlichen Verhältnissen entfernt waren, welche 2,5-Diketopiperazine als sog. Elementarkomplexe der Proteine ansehen wollten.

Ebenso befreien uns unsere Versuchsergebnisse von der Vorstellung, daß der fermentative Abbau der natürlichen, hochmolekularen Proteine, soweit sie Piperazinringe enthalten, unter allen Umständen mit einer Desaggregation zu einzelnen

Piperazinen beginnen und vielleicht gar über echte Diketopiperazine führen muß. Es scheint mir vielmehr durchaus möglich, daß das hochmolekulare Piperazingebilde zunächst durch eine Fermentgruppe, wie bei unseren Salzsäurehydrolysen, zu Polypeptiden zerschlagen wird, die dann durch eine andere Fermentgruppe weiter aufgeteilt werden. Wir sind damit beschäftigt, unsere synthetischen hochmolekularen Produkte auf ihr Verhalten gegen Fermente zu prüfen¹⁾, und diese Versuche sollen auch baldmöglichst mit optisch-aktivem Material durchgeführt werden.

Wenn ich in diesem und manchem anderen Punkt auf die Zukunft vertrösten muß, so glaube ich doch gezeigt zu haben, daß manche Frage der Proteinchemie an Klarheit gewinnt und der Lösung erheblich nähergebracht werden kann, sobald man sie an übersichtlichen Modellen studieren kann, und ich bin sogar Optimist genug, zu glauben, daß heute, nachdem die Synthese proteinähnlicher Stoffe geglückt ist, auch die Synthese echter Proteine nicht mehr als eine ganz unmögliche Aufgabe erscheint.

¹⁾ WALDSCHMIDT-LEITZ und SCHÄFFNER haben bisher nur an echten Diketopiperazinen Nichtverdaulichkeit durch proteolytische Fermente festgestellt. Ihre Einwände gegen eine Anhydridstruktur stehen darum nicht in Widerspruch mit einem Aufbau verdaulicher Proteine aus isomerisierten Piperazinen, deren Abbau nicht über echte Diketopiperazine zu führen braucht.

Kinematographische Strömungsbilder.

VON L. PRANDL und O. TIETJENS, Göttingen.

Nach einer von Prof. F. AHLBORN in Hamburg ausgearbeiteten Methode¹⁾ lassen sich Strömungsvorgänge in Wasser dadurch photographisch festhalten, daß man feine Teilchen (Lycopodiumsamen, auch Grassamen oder Aluminiumpulver) auf die Wasseroberfläche streut, und nach Einleitung des Strömungsvorganges kurze Zeitaufnahmen macht. Jedes Teilchen beschreibt dann während der Belichtungszeit ein gewisses Wegstück und bildet sich daher als ein kurzer Strich ab. Die Gesamtheit aller Striche ergibt demnach ein Bild, das die Strömungsrichtung an jeder Stelle und — durch die Länge der Striche — auch die Größe der Geschwindigkeit erkennen läßt. Bei geeigneter Dichte der Bestreuung und geeigneter Strichlänge fügen sich die Striche so zusammen, daß man ohne weiteres die Stromlinien zu sehen glaubt.

Will man nun, um die zeitliche Aufeinanderfolge von Strömungsvorgängen festzuhalten, solche Aufnahmen mittels des Kinematographen machen, so ergibt sich leicht die Schwierigkeit, daß auf der einzelnen Aufnahme wegen der zu kurzen Belichtungszeit die Striche zu kurz werden und daß so die Stromlinienzeichnung nicht mehr erkennbar ist. Wir haben deshalb bei einem kinematographischen

Aufnahmeapparat das Antriebswerk so abgeändert, daß die Belichtung etwa $\frac{7}{8}$ der Zeit für ein Bild andauert, und die Weiterbewegung des Filmstreifens in $\frac{1}{8}$ dieser Zeit erfolgt. Um den Mechanismus nicht zu überlasten, durften die beim Weiterbewegen des Films auftretenden Geschwindigkeiten nicht größer sein als bei dem gewöhnlichen Betrieb, wobei rund $\frac{2}{5}$ der Zeit für ein Bild für Belichtung und $\frac{3}{5}$ für das Wechseln angenommen werden kann (wenigstens bei unserem Apparat, einer älteren Bauart von LIESEGANG in Düsseldorf). Legt man 16 Bilder pro Sekunde beim gewöhnlichen Betrieb zugrunde, so würden sich hier rund 3 Bilder pro Sek. ergeben, was für unseren Zweck ausreichend war.

Die so erhaltenen „Filmzeitaufnahmen“ eignen sich natürlich wenig zur Vorführung im Laufbild, sie wirken da durchaus unnatürlich, auch, wenn man sie entsprechend verlangsamt wiedergibt, indem man — wie bei Trickaufnahmen — dasselbe Bildchen mehrmals hintereinander auf dem Positivfilm kopiert. Der Zweck solcher Aufnahmen ist auch gar nicht, sie im Laufbild vorzuführen, sondern sie Bild für Bild einzeln zu betrachten. Offenbar läßt sich aus den aufeinanderfolgenden Bildern die Bahn jedes Teilchens praktisch lückenlos weiter verfolgen, da ja jeweils nur ein Stück von $\frac{1}{8}$ der

¹⁾ Vgl. etwa Jahrb. d. Schiffbautechn. Gesellschaft 1904, 1905 u. 1909.

einzelnen Strecken ausfällt. Es lassen sich deshalb auch die Geschwindigkeitsänderungen (Beschleunigungen) ermitteln, aus denen dann auch Rückschlüsse auf das der Bewegung zugrunde liegende Kraftfeld gezogen werden können.

Da die von uns benutzte Einrichtung auch für Bewegungsanalysen anderer Art verwendbar sein dürfte, mögen über den Mechanismus, den wir anwandten, einige Worte gesagt werden: Der Apparat besitzt neben der normalen 8-Bilderkurbel auch eine Achse für 4 Bilder pro Umdrehung. Auf diese haben wir ein „Maltheserkreuz“ gesetzt, wie es bei den kinematographischen Vorführungsapparaten üblich ist. In Fig. 1 ist *a* die Antriebsachse des Malthesertriebs, die ihrerseits mittels Schnurtrieb von einem Elektromotor angetrieben wird und die zur Sicherung ihres Ganges mit einem Schwungrad versehen ist. Die 4-Bilderachse *b* trägt das Maltheserkreuz und ein Zahnrad, das mit demjenigen der Greiferachse *c* in Eingriff steht (schematisch

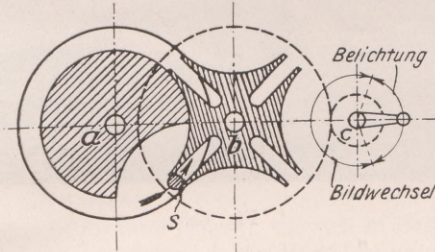


Fig. 1. Änderung der Antriebseinrichtung durch Einfügung eines Maltheserkreuzes.

gezeichnet, in Wirklichkeit liegt noch das Zahnrad der 8-Bilderachse dazwischen). Die Wirkung des Mechanismus ist kurz gesagt die, daß bei gleichförmiger Drehung der Achse *a* das Maltheserkreuz während $\frac{3}{4}$ einer Umdrehung der Achse *a* ruht, dann aber in $\frac{1}{4}$ -Umdrehung der Achse *a* vermittels des Steines *s* in anfangs sanft beschleunigter und am Ende wieder verzögerter Bewegung selbst eine Vierteldrehung ausführt. Die Greiferachse *c* macht dabei eine volle Umdrehung, von der nur das mittlere Stück zum Fortschalten des Films verwendet wird, so daß sich für Belichtung und Fortschalten etwa $\frac{7}{8}$ und $\frac{1}{8}$ der Umdrehung der Achse *a* ergeben.

Die Aufnahmen, die wir bisher mit dem Apparat gemacht haben, beziehen sich auf die Strömungsvorgänge an rotierenden und nicht rotierenden Zylindern, für die nach den hiesigen Untersuchungen über den MAGNUS-Effekt¹⁾ ein besonderes Interesse vorlag. Zu den Aufnahmen stand ein Wasserbecken von 35 cm Breite und 30 cm Tiefe und etwa 3 m Länge zur Verfügung. Das Versuchsobjekt war ein in Kugellagern drehbar gelagerter Zylinder von 4,5 cm Durchmesser und 25 cm Länge, der mit seinem unteren Ende bis nahe an den Boden des Beckens reichte und dort eine Scheibe von 9 cm Durchmesser trug; das

andere Ende schnitt gerade mit der Wasseroberfläche ab, vgl. Fig. 2. Der Zylinder befand sich auf einem auf Schienen laufenden Wagen, der mit fallenden Gewichten in Bewegung gesetzt wurde. Da die Stromlinien der Relativbewegung der Flüssigkeit gegen die Zylinderachse aufgenommen werden sollten, befand sich der Aufnahmeapparat samt

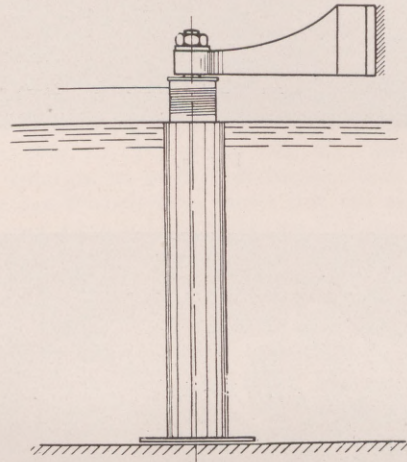


Fig. 2. Zylinder mit Antriebsschnur und Befestigungsarm.

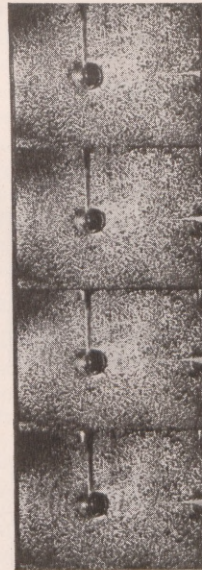


Fig. 3.

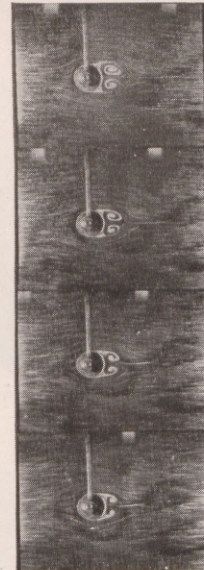


Fig. 4.

Motor auch mit auf dem Wagen. Die Drehung des Zylinders wurde durch eine Schnur bewirkt, deren eines Ende um eine oben am Zylinder befindliche Schnurrolle gewickelt war, und deren anderes Ende entweder am Rande des Wasserbeckens befestigt war, oder über eine dort befindliche feste Rolle nach dem Wagen zurückgeführt war, was die doppelte Drehzahl des Zylinders ergibt. Zur Errei-

¹⁾ Vgl. Naturwissenschaften 1925, S. 93 u. f.

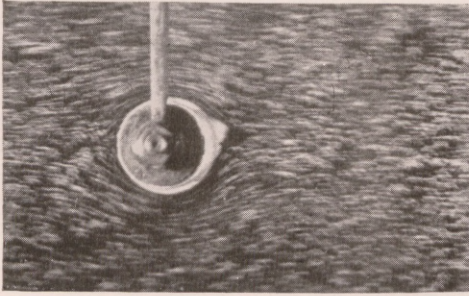


Fig. 5.

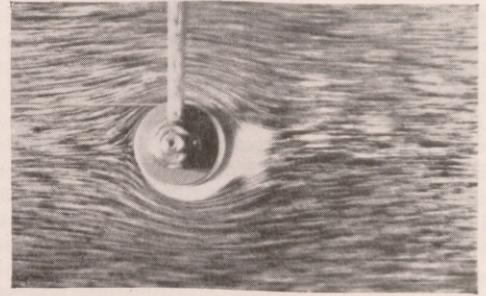


Fig. 9.

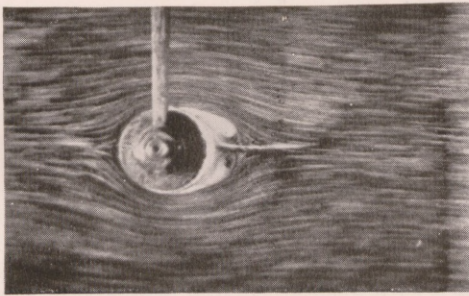


Fig. 6.

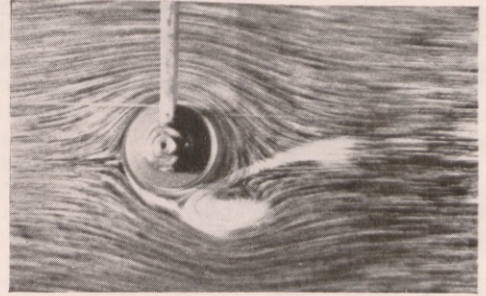


Fig. 10.

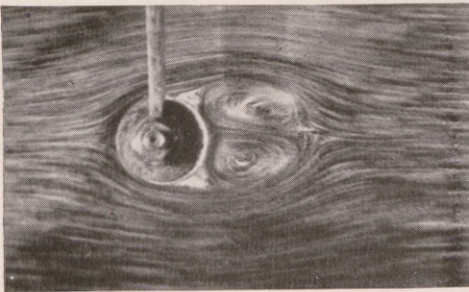


Fig. 7.

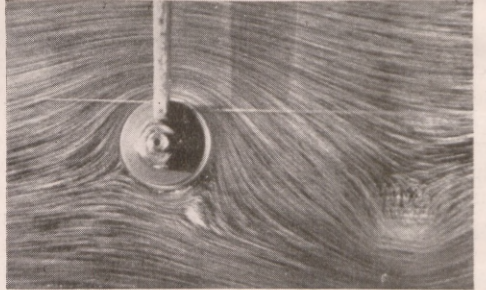


Fig. 11.

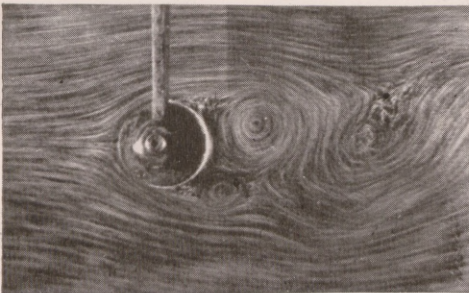


Fig. 8.

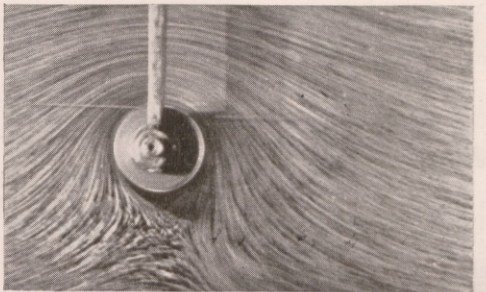


Fig. 12.

Fig. 5–8. Nicht rotierender Zylinder.

Fig. 9–12. Rotierender Zylinder, $u/v = 4$.

chung anderer Drehzahlen ist die Schnurrolle gegen solche von anderem Durchmesser auswechselbar.

Die beiden Filmstreifen Fig. 3 und 4 zeigen deutlich den Unterschied zwischen der gewöhnlichen Filmaufnahme (Fig. 3) und der mit dem abgeänderten Apparat gewonnenen Filmzeitaufnahme (Fig. 4). In beiden Fällen handelt es sich um den gleichen Strömungsvorgang: Die Ausbildung eines Wirbelpaares hinter dem nicht rotierenden Zylinder. Man erkennt, wie — der geringeren Belichtungszeit wegen — die einzelnen Filmbildchen von Fig. 3 nichts über die Flüssigkeitsbewegung aussagen, sondern nur den augenblicklichen Zustand der Bestreuung zeigen, während die Filmzeitbildchen von Fig. 4 deutliche Stromlinienbilder sind, die einen guten Einblick in den gerade herrschenden Strömungszustand geben.

In den Fig. 5—12 sind Vergrößerungen der Zeitfilmbilder wiedergegeben, und zwar zeigen die Fig. 5—8 die Strömung um den nicht rotierenden Zylinder, während Fig. 9—12 die entsprechenden Bilder für den rotierenden Zylinder darstellen. Die einzelnen Bilder folgen in dem Zeitfilm nicht unmittelbar aufeinander, sondern sind — unter Ausschaltung von einzelnen Bildern — so ausgewählt, daß besonders charakteristische Strömungsvorgänge zur Darstellung kommen. Die Strömungsrichtung ist auf sämtlichen Bildern von links nach rechts.

Man beobachtet (Fig. 5), wie sich zu Beginn der Strömung (im Zustand der Beschleunigung) fast reine Potentialströmung einstellt, und erkennt dann weiter auf Fig. 6, wie sich aus dem an zwei Stellen an der hinteren Zylinderwand angesammelten Grenzsichtmaterial zwei Wirbel zu bilden anfangen. Fig. 7 zeigt dieses Wirbelpaar in beträchtlich angewachsenem Zustand kurz vor dem Augenblick, wo es — da dieser Zustand labil ist — sich auflöst und einem unregelmäßig bewegten Tot-

wassergebiet Platz macht. Fig. 8 zeigt den stationären Zustand.

Fig. 9—12 geben die entsprechenden Vorgänge für den rotierenden Zylinder wieder, und zwar für den Fall, daß das Verhältnis der Umfangsgeschwindigkeit am Zylinder (u) zur ungestörten Strömungsgeschwindigkeit (v) gleich 4 ist ($u/v = 4$). Die Strömungsrichtung ist wieder von links nach rechts; die Rotation des Zylinders im Uhrzeigersinn. Im ersten Bild (Fig. 9) scheint kaum ein Unterschied im Vergleich zum nicht rotierenden Zylinder (Fig. 5) zu sein; auch hier herrscht im ersten Stadium der Bewegung Potentialströmung. Dann (Fig. 10—12) macht sich aber der Einfluß der Rotation in immer stärkerem Maße geltend. Statt des Wirbelpaares bildet sich nur ein Wirbel aus, und zwar auf der Seite des Zylinders, wo die Wassergeschwindigkeit und die Umfangsgeschwindigkeit entgegengesetzt gerichtet sind. Nachdem dieser sog. Anfahrwirbel sich bis zu einer gewissen (von der Rotation des Zylinders abhängigen) Stärke ausgebildet und vom Zylinder entfernt hat, verbleibt ein Strömungsbild, bei dem der vordere und der hintere Staupunkt fast zusammengedrückt ist, und bei dem die ursprüngliche Strömungsrichtung eine ganz beträchtliche Ablenkung erfahren hat.

Man erkennt bei Fig. 12, wie sich auf der oberen Seite des Zylinders die Stromlinien zusammendrängen, entsprechend einer größeren Geschwindigkeit und damit einem geringeren Drucke (Unterdruck), und wie auf der unteren Seite eine Vergrößerung der Stromlinienabstände festzustellen ist, entsprechend einer geringeren Geschwindigkeit und somit einem größeren Drucke (Überdruck). Aus diesen Druckunterschieden resultiert die quer zur Strömung gerichtete Kraft, die als „Magnuseffekt“ bekannt ist, und die in unserem Fall von unten nach oben gerichtet ist.

Tätigkeitsbericht der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft (Oktober 1924 bis Oktober 1925).

Allgemeiner Bericht.

Die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft konnte im vergangenen Jahre ihre Arbeiten in ruhiger und planvoller Weise fortsetzen, obwohl die finanziellen Schwierigkeiten, mit denen sie zu kämpfen hat, seit ihr Vermögen durch die Inflation verlorengegangen, sich auch in diesem Jahre hemmend und störend bemerkbar machten. Immerhin gelang es durch die großzügige Unterstützung, die die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft seit einer Reihe von Jahren bei Reich und Staat findet, und durch die Leistungen der Industrie, die auch in diesem wirtschaftlich so verhängnisvollen Jahre die ihr gehörigen Institute erhielt, ihre wissenschaftlichen Aufgaben zu fördern.

Über den Stand der Arbeiten in den einzelnen Kaiser Wilhelm-Instituten werden die Direktoren selbst berichten. Hier sei zunächst nur im allgemeinen die Tätigkeit der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft im vergangenen Jahre kurz skizziert.

Die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft war auch in diesem Jahre bestrebt, ihren Arbeitskreis zu erweitern. Eine Reihe von Plänen zur Gründung neuer Institute wurde

erörtert, die indessen noch nicht so weit gefördert worden sind, daß bereits hier darüber berichtet werden könnte.

Einen neuen Zweig der Wissenschaft konnte die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft im vergangenen Jahre in den Bereich ihrer Tätigkeit aufnehmen. Sie gründete das Institut für ausländisches öffentliches Recht und Völkerrecht E. V., das das gesamte ausländische und inländische Material auf dem Gebiete des Völkerrechts und des ausländischen Staats- und Verwaltungsrechts wissenschaftlicher Bearbeitung zugänglich machen soll. Direktor des Instituts ist der o. Prof. an der Universität Berlin, Dr. BRUNS, dem als wissenschaftliche Berater der o. Professor Geh. Justizrat Dr. TRIEPEL und der o. Professor Dr. SMEND, ebenfalls von der Universität Berlin, zur Seite stehen.

Im Juli 1925 konnte der Ergänzungsbau der Aerodynamischen Versuchsanstalt, der im wesentlichen hydrodynamischen Versuchen dienen soll, eingeweiht werden. Mit Rücksicht auf das erweiterte Arbeitsgebiet ist der Name des Instituts in „Kaiser Wilhelm-

Institut für Strömungsforschung, verbunden mit der Aerodynamischen Versuchsanstalt“ geändert worden. Die Arbeit der Anstalt stand im letzten Jahre im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses, weil die Versuche, die der Konstruktion des FLETTNER-Rotorschiffes vorangingen, in der Aerodynamischen Versuchsanstalt durchgeführt worden sind. Herr Professor PRANDTL hat in den Naturwissenschaften, 13. Jahrgang, Heft 6, eingehend über diese Versuche berichtet.

Auch das Schlesische Kohlenforschungsinstitut kam durch die Subventionen der Oberschlesischen und Niederschlesischen Kohlensyndikate in die Lage, einen Neubau fertigzustellen, der geeignete Räume für die Forschungsarbeiten des Instituts schafft.

Mit der Wiener Akademie der Wissenschaften zusammen sind die Observatorien auf dem Hohen Sonnblick bei Gastein und dem Obir bei Klagenfurt übernommen und für meteorologische Versuche ausgebaut worden. Die gemeinsame Verwaltung wird durch Vermittlung des umgestalteten Sonnblick-Vereins in Wien erfolgen. Die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft hat diese zweite Gelegenheit, mit der Wiener Akademie der Wissenschaften und der österreichischen Regierung auf wissenschaftsorganisatorischem Gebiete zusammen zu arbeiten, lebhaft begrüßt.

Besondere Freude hat es der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft ferner gemacht, die Zoologische Station Neapel durch einen Zuschuß unterstützen zu können.

Aus der Verwaltung der Institute der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft ist zu berichten, daß es gelungen ist, dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie sein verdienstvolles wissenschaftliches Mitglied, Herrn Professor Dr. OTTO WARBURG, der durch Verleihung der ADOLF BEYER-Medaille ausgezeichnet wurde, zu erhalten. Herr Prof. WARBURG hat einen Ruf als o. Professor an die Universität Heidelberg abgelehnt. Den Herren Prof. MEYERHOF und WARBURG konnten zur Förderung ihrer Arbeiten 36 000 RM. zur Verfügung gestellt werden, die aus der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft nahestehenden Kreisen aufgebracht wurden.

Herr Professor Dr. GOLDSCHMIDT, 2. Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Biologie, der zur Zeit noch in Japan weilt, um dort seine Vererbungsforschungen fortzusetzen, wurde zum Mitglied der Akademie der Wissenschaften in München ernannt.

Herr Professor Dr. STOCK, 1. Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Mathematisch-Physikalischen Klasse der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen ernannt. Der 2. Direktor des Instituts, Herr Professor Dr. HAHN, wurde zum ordentlichen Mitgliede der Preussischen Akademie der Wissenschaften in Berlin ernannt. Fräulein Prof. Dr. MEITNER erhielt den Liebenpreis der Akademie der Wissenschaften in Wien.

Das Kaiser Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie und Biochemie erlitt einen unersetzlichen Verlust durch den Tod seines 1. Direktors, des Geh. Med.-Rats Prof. Dr. AUGUST v. WASSERMANN. Die Frage der Wiederbesetzung der Direktorstelle ist noch nicht geregelt worden. Die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft hat es sich vorbehalten, entsprechend ihrem Grundsatz in erster Linie hervorragenden Forschern Gelegenheit zu wissenschaftlicher Arbeit zu geben, in dem Institut gegebenenfalls auch ein anderes Arbeitsgebiet zu pflegen. Die im Jahre 1923 zusammengelegten Kaiser Wilhelm-Institute für experimentelle Therapie und Biochemie wurden nach dem Tode A. v. WASSERMANNs wieder getrennt. Das Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie untersteht Herrn Professor Dr. NEUBERG, der zugleich stellvertretender Direktor des Kaiser Wil-

helm-Instituts für experimentelle Therapie ist. Das Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie ernannte in diesem Jahre zwei auswärtige wissenschaftliche Mitglieder: Herrn Professor VON EULER-CHELPIN, o. Prof. der organischen Chemie an der Universität Stockholm, der sich um die Biochemie namentlich auf chemischem Gebiete besondere Verdienste erworben hat, und Herrn Sanitätsrat Dr. PAUL MEYER, prakt. Arzt in Karlsbad, der die medizinische Seite der Biochemie in 25 jähr. Tätigkeit an deutschen Instituten gefördert hat.

Die Deutsche Forschungsanstalt für Psychiatrie (Kaiser Wilhelm-Institut) in München, erlitt einen empfindlichen Verlust durch die Berufung des Professors ERNST RÜDIN als o. Professor an die Universität Basel. Es besteht jedoch Hoffnung, die Mitarbeit von Prof. RÜDIN auch künftig der Anstalt trotz seiner Zugehörigkeit zu der Universität Basel zu erhalten. Herr Geheimrat KRAEPELIN kehrte im Herbst des Jahres von einer Reise nach Amerika zurück.

Der Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Hirnforschung, Herr Prof. Dr. O. VOGT, wurde von der medizinischen Fakultät der Universität Oporto zum Ehrenprofessor der Fakultät ernannt.

Der Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie kehrte ebenfalls in diesem Jahre von seiner Weltreise zurück; er hat in den Naturwissenschaften (Heft 26) über seine Eindrücke von der Wissenschaftspflege im Auslande berichtet.

Den Vorsitz im Kuratorium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim übernahm an Stelle des Regierungspräsidenten a. D. KRUSE Geheimer Kommerzienrat Dr.-Ing. F. KIRDORF. Regierungspräsident KRUSE wurde zum Ehrenvorsitzenden gewählt.

Die Biologische Station in Lunz (KUPELWIESERSCHE Stiftung), die von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft gemeinschaftlich mit der Akademie der Wissenschaften in Wien verwaltet wird, hat sich auch in diesem Jahre erfreulich entwickelt. Eine Reihe von deutschen und deutsch-österreichischen Stipendiaten hielt sich während der Sommermonate in Lunz auf. Im September starb der hochverdiene Stifter und Begründer der Station, Herr Dr. CARL KUPELWIESER.

Das Kaiser Wilhelm-Institut für deutsche Geschichte konnte im Dezember 1924 seine erste größere Publikation, die Briefe Kaiser Wilhelms I. aus der Weimarer Zeit, herausbringen.

Neben der Fürsorge für die Institute war die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft im vergangenen Jahre bemüht, einzelne Forschungen mit laufenden oder einmaligen Beiträgen zu unterstützen.

Die Zahl der Mitglieder der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft betrug zu Anfang des Jahres 330; sie beträgt jetzt 365. Insbesondere ist hervorzuheben, daß die Preussischen Provinzen, die Stadt Berlin und einige preussische Landkreise, sowie der Deutsche Sparkassen- und Giroverband der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft als Mitglied beigetreten sind. Trotz dieser erfreulichen Anknüpfung, die geeignet ist, das Interesse an den Unternehmungen der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft in weitere Kreise zu tragen, hat sich im ganzen die finanzielle Stützung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft durch Mitgliedsbeiträge infolge der wirtschaftlichen Notlage nicht sehr günstig entwickelt. Die Mitgliedsbeiträge können nur einen verschwindend kleinen Teil der Ausgaben der Gesellschaft decken und haben bei weitem noch nicht die Bedeutung für die Finanzierung der Gesellschaft erlangt, die ihnen vor dem Kriege zukam.

Einen besonders schmerzlichen Verlust hat die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft in diesem Jahre durch den Tod ihres Senators, Herrn Geheimen Kommerzienrats EDUARD ARNHOLD, zu beklagen, der als 1. Schriftführer dem Verwaltungsausschuß der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft und außerdem als Mitglied verschiedener Kuratorien der Gesellschaft angehört hat. Geheimrat ARNHOLD, der bereits bei der Gründung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft in tatkräftigster Weise mitgearbeitet hatte, ist der Gesellschaft durch die schwierigen Jahre des Krieges und der Nachkriegszeit ein treuer und aufopfernder Berater gewesen, dessen Weitblick und Hilfsbereitschaft die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft schmerzlichst vermissen wird.

Auch eine Reihe verdienter Mitglieder wurde der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft im vergangenen Jahre durch den Tod entrissen. Es waren dies die Herren: GERRIT VAN DELDEN, GRADENWITZ, GUTMANN, HENSCHEL, LEHMANN, LEVERKUS, SELIGMANN, SCHROERS und Frau VON ROTHSCHILD. Ihnen allen wird die Gesellschaft stets ein ehrenvolles Andenken bewahren.

Aus Anlaß des LEIBNIZschen Jahrestages verlieh die Preußische Akademie der Wissenschaften dem stellvertretenden Schatzmeister der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Senator Dr. A. SALOMONSOHN, die goldene LEIBNIZ-Medaille.

Der Senat der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft trat in der Berichtszeit zweimal zusammen.

Am 16. Dezember 1924 fand die 11. Hauptversammlung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft statt, die durch einen Vortrag des Wirklichen Geheimen Rats Dr. O. v. MILLER über „Ausnützung der Wasserkräfte“ eingeleitet wurde. Hier berichtete auch Herr Professor Dr. PRANDTL, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Strömungsforschung, verbunden mit der Aerodynamischen Versuchsanstalt, über den MAGNUS-Effekt und die Vorbereitungen zum FLETTNER-Rotorschiff.

Zwecks Vornahme von Ergänzungswahlen für den Senat tagte am 26. Februar 1925 die 12. Hauptversammlung.

Zu Ehren des Präsidenten der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft wurde von Mitgliedern des Verwaltungsausschusses eine ADOLF HARNACK-Medaille gestiftet, die laut Beschluß des Senats nur in seltenen Fällen für

besondere Verdienste um die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft verliehen werden soll.

Auch im Winter 1925/26 wird die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft wiederum eine Reihe von Vorträgen veranstalten. Staatsminister Dr. SAEMISCH, Senator der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, wird über die „Wirtschaftlichen Unternehmungen des Reiches“ sprechen; Herr Professor Dr. KÖRBER, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, hat einen Vortrag über „Umwandlungsvorgänge bei Metallen und Legierungen, ihre Bedeutung für Theorie und Praxis der Metalle, insbesondere von Eisen und Stahl“ angekündigt; Herr Geheimer Regierungsrat Professor Dr. HABER, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie und Senator der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, wird über die „Versuche, chemische Elemente in andere zu verwandeln“ sprechen, und Herr Professor Dr. SARRE wird über „Samarra in Mesopotamien, eine Kalifenresidenz des 9. Jahrhunderts“ berichten. Die Ausgrabungen in Samarra wurden seinerzeit mit Mitteln der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft durchgeführt.

Die Verwaltungsassistentin Fräulein Dr. phil. FLÜGGE schied nach mehrjähriger verdienstvoller Tätigkeit aus der Generalverwaltung aus, um auf Grund eines ihr von der ROCKEFELLER-Stiftung bewilligten Stipendiums eine auf 2 Jahre berechnete Studienreise nach den Vereinigten Staaten von Amerika zu unternehmen. An ihrer Stelle trat Herr Dr. v. CRANACH als Verwaltungsassistent ein.

Die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft sieht auf ein arbeitsreiches Jahr zurück, und wenn auch die finanzielle Notlage es nicht hoffen läßt, daß sie in den nächsten Jahren ähnlich große Mittel aufbringen kann, wie sie der Wissenschaft im Auslande zur Verfügung stehen, so geht sie doch nach den Erfahrungen dieses Jahres mit Mut und Hoffnung an die weitere Durchführung ihrer Aufgabe. Der deutschen Wissenschaft ihren Rang zu erhalten und das wissenschaftliche Leben nach Möglichkeit zu pflegen und zu fördern, wird auch weiterhin das Bestreben der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft sein, bei dem alle, die an den Lebensfragen unseres Vaterlandes ersten Anteil nehmen, sie unterstützen müssen.

V. HARNACK. GLUM.

Berichte aus den einzelnen Instituten.

Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem.

Wichtige Ereignisse, die das Institut als Ganzes betreffen würden, sind nicht zu berichten. Über die einzelnen Abteilungen sei nach den Angaben ihrer Leiter folgendes mitgeteilt:

I. Abteilung CORRENS. Die Abteilung hat durch die Berufung ihres Assistenten, des Privatdozenten Dr. FRITZ VON WETTSTEIN, an die Universität Göttingen als Ordinarius und Direktor des Institutes für allgemeine Botanik mit Beginn des Sommerhalbjahres einen sehr schweren Verlust erlitten. An seine Stelle trat Dr. EDUARD SCHRATZ aus Münster i. W. Der Leiter der Abteilung setzte seine Studien über Vererbung und Geschlechtsbestimmung fort; veröffentlicht wurden Untersuchungen über polygame Blütenpflanzen, *I. Silene Römeri* (in den Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., April). Bei dieser Pflanze sind einerseits rein weibliche Individuen, andererseits solche vorhanden, die Übergänge vom ursprünglichen zwitterigen zum abgeleiteten, rein männlichen Zustand darstellen. Ihr Verhalten ist von Interesse, weil sie eine

Vorstufe zu scharfer Trennung der Geschlechter darstellt. Außerdem hielt der Leiter der Abteilung auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Vererbungs-wissenschaft, Anfang August in Hamburg, ein Referat über Fragen der Geschlechtsbestimmung bei höheren Pflanzen, unter Verwendung eigener, unveröffentlichter Untersuchungen, das bald im Druck erscheinen wird.

Herr VON WETTSTEIN veröffentlichte noch: Über Fragen der Geschlechtsbestimmung bei Pflanzen (Naturwissenschaften 12, 761, 1924); Genetische Untersuchungen an Moosen (Musci und Hepaticae — Bibliographia Genetica 1, 1). Außerdem erschien die Dissertation seines Nachfolgers E. SCHRATZ: Vergleichende Untersuchungen an uni- und bivalenten Laubmoosen (Biol. Zentralbl. 1924, S. 593). Während des Sommerhalbjahres arbeiteten außerdem in der Abteilung: Professor KIHARA aus Japan (Kioto) über genetische und cytologische Fragen bei Getreide, Rumex und getrenntgeschlechtigen Erdbeeren, welche letztere besonders wichtige Resultate gaben; Professor

KOI NODA aus Formosa und ferner während einiger Wochen Professor Dr. RISCHKOW aus Moskau.

Die Versuche von Fräulein Dr. AGNES BLUMH über den Einfluß des Alkohols auf die Nachkommenschaft bei weißen Mäusen, deren Fortführung z. T. durch ein Stipendium der Notgemeinschaft ermöglicht wurde, schreiten fort. Freilich lassen sich die durchaus nötigen großen Zahlen nur langsam gewinnen. Die bisherigen Arbeiten über das so wichtige Thema krankten gerade an den zu kleinen Individuenzahlen, die die Ergebnisse unsicher machen.

II. Abteilung GOLDSCHMIDT. Der Leiter der Abteilung weilt, von der Kaiserlich Japanischen Regierung berufen, zur Zeit in Japan. Nach seinen Berichten hat er mit dem Sammeln von Material für seine später hier fortzusetzenden Versuche über Geschlechtsbestimmung und geographische Variationen vollen Erfolg gehabt. Sein Assistent, Dr. SÜFFERT, ging im Herbst 1924 nach Freiburg i. B. als Assistent an das Zoologische Institut und habilitierte sich für das Fach der Zoologie. Zur Zeit arbeitet nur Fräulein Dr. PARISER in der Abteilung an Schmetterlingen über genetische und cytologische Fragen. Im Sommerhalbjahr hatte auch Herr Professor Dr. T. PÉTERFI als Gast einen Arbeitsplatz inne.

Veröffentlichungen: R. GOLDSCHMIDT, Erblichkeitsstudien an Schmetterlingen IV. Weitere Untersuchungen über Melanismus (Zeitschr. f. indukt. Abstammungs- u. Vererbungslehre 34, H. 4). — R. GOLDSCHMIDT, Einige Probleme der heutigen Vererbungswissenschaft (Naturwissenschaften 12, Nr. 38). — R. GOLDSCHMIDT, Über die Erzeugung der höheren Stufen der männlichen Intersexe bei *Lymantria dispar*. (Biol. Zentralbl. 45). — T. PÉTERFI und G. ETTISCH, Elektrometrische Untersuchungen an *Amoeba terricola* (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 208, H. 3/4). — T. PÉTERFI und G. ETTISCH, Zur Methodik der Elektrometrie der Zelle (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 208, H. 3/4).

III. Abteilung HARTMANN. Der Leiter der Abteilung nahm bei mehrmaligem Aufenthalt an der zoologischen Station in Neapel seine Versuche über relative Sexualität wieder auf und erzielte bei *Dasycladus* und *Ectocarpus* entscheidende Resultate. Ferner wurden die entwicklungsgeschichtlichen und cytologischen Untersuchungen an Radiolarien gemeinsam mit Herrn Dr. BĚLAŘ wiederaufgenommen und weitergeführt. Der Assistent, Dr. V. JOLLOS, setzte seine Vererbungs- und cytologisch-entwicklungsphysiologischen Untersuchungen an verschiedenen Protisten fort, desgleichen die Untersuchungen über Vererbung und Geschlechtsbestimmung an Amphibien und Zecken. Auf der Jahresversammlung der Deutschen Gesellschaft für Mikrobiologie hielt er ein Referat über die Variabilität und Vererbung bei Protisten. Der Assistent, Dr. K. BĚLAŘ, beteiligte sich an den entwicklungsgeschichtlichen-cytologischen Untersuchungen an Radiolarien und dehnte seine Untersuchungen auch noch auf andere Objekte in Neapel aus. Die Untersuchungen über Geschlechtsbestimmung von Nematoden wurden fortgesetzt. Ferner stellte er Untersuchungen über die Geschlechtschromosomen bei Pflanzen an. Herr Dr. JOLLOS und Herr Dr. BĚLAŘ hielten an der Universität verschiedene Vorlesungen. In der Abteilung arbeiteten ferner: Dr. C. STERN (bis September 1924), Über cytologische und experimentelle Untersuchungen an *Stenostomum*. Dr. J. HÄMMERLING, Über Fortpflanzung bei Würmern. A. LUNTZ, Über die cyclische Fortpflanzung bei Rotatorien und ihre Abhängigkeit von äußeren Bedingungen. Zeitweise arbeiteten in der Abteilung: Privatdozent Dr. HALBERSTÄDTER, Berlin Über die

Wirkung von Strahlen auf Protozoen. Dr. TANI aus Japan und Dr. PASPALEFF aus Sofia. Es wurden veröffentlicht: M. HARTMANN, Allgemeine Biologie, I. Teil (G. Fischer, Jena. Dezember 1924). — M. HARTMANN, Biologie und Philosophie (Berlin: J. Springer 1925). — M. HARTMANN, Untersuchungen über relative Sexualität. I. Versuche an *Ectocarpus siliculosus* (Biol. Zentralbl. 45. 1925). — V. JOLLOS, Probleme der Vererbungslehre (Klin. Wochenschr. 1925, Nr. 25). — V. JOLLOS, Variabilität und Vererbung bei Protisten (Zentralbl. f. Bakteriologie, Parasitenk. u. Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 1924). K. BĚLAŘ, Chromosomen und Vererbung (Naturwissenschaften 13); Der Chromosomenbestand der *Melandriumzwitter* (Zeitschr. f. indukt. Abstammungs- u. Vererbungslehre 39 [im Druck]). — K. BĚLAŘ, Zur Cytologie von *Aggregata Eberthi* (Arch. f. Protistenkunde [im Druck]). — K. BĚLAŘ, Der Formwechsel der Protistenkerne (Ergebn. u. Fortschr. d. Zoologie, Jena [im Druck]). — J. GROSS, Beobachtungen über die Biologie der Hydroiden (Biol. Zentralbl. 45, H. 6/7. 1925). — J. HÄMMERLING, Die ungeschlechtliche Fortpflanzung und Regeneration bei *Aeolosoma hemprichii* (Zool. Jahrb., Abt. f. allgem. Zool. u. Physiol. 1924). — C. STERN, Die Mitose der Epidermiskerne von *Stenostomum* (Zeitschr. f. wiss. Biol., Abt. B: Zeitschr. f. Zellforsch. u. mikroskop. Anat. 1925).

IV. Abteilung WARBURG. Die Hauptarbeit dieses Jahres war die Ausarbeitung einer Methode, um den Stoffwechsel tierischer Zellen in Serum zu messen. Die Beschreibung der Methode ist im Druck und erscheint in der Biochem. Zeitschr. ERWIN NEGELEIN untersuchte den Stoffwechsel embryonaler Zellen auf frühen Stadien der Entwicklung. Er fand, daß der anaerobe Gärungsstoffwechsel sehr junger embryonaler Zellen fast quantitativ mit dem anaeroben Gärungsstoffwechsel der Tumorzellen übereinstimmt, ein endgültiger Beweis für den Zusammenhang zwischen embryonaler Zelle und Tumorzelle. Ferner studierte er die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf chemische Vorgänge in Zellen (Atmung, Gärung, Kohlensäure-assimilation und Nitratassimilation). Er fand, daß Schwefelwasserstoff ähnlich wirkt, wie Blausäure. Wird ein Vorgang durch kleine Blausäurekonzentrationen gehemmt, so wird er auch durch kleine Schwefelwasserstoffkonzentrationen gehemmt, und wird ein Vorgang durch Blausäure nicht gehemmt, so wird er auch durch Schwefelwasserstoff nicht gehemmt. YOSHICHI OKAMOTO untersuchte das Verhalten von Tumorzellen bei Abwesenheit von Sauerstoff. Er fand, daß Sarkomgewebe, wenn es 5 Tage lang bei 38° in zuckerhaltigem Serum unter anaeroben Bedingungen gehalten wird, noch mit Erfolg transplantiert werden kann. SHIGERU TODA untersuchte die Oxydation der Oxalsäure durch Jodsäure, ein Vorgang, der durch Blausäure gehemmt wird. Er fand, daß die Reaktion nicht in reinen, sondern nur in eisenhaltigen Lösungen erfolgt. HANS GAFFRON untersuchte Photooxydationen, bei denen belichtete organische Farbstoffe Sauerstoff auf ungefärbte organische Stoffe übertragen und bestimmte die Sauerstoffmengen, die pro Calorie absorbierter Strahlung in verschiedenfarbigem Licht übertragen werden. Er fand, daß die spezifische photochemische Wirkung, ähnlich wie bei der Kohlensäure-assimilation, von Rot nach Blau hin abnimmt.

V. Abteilung MANGOLD. Der Leiter der Abteilung arbeitete während des Winters an der Zoologischen Station in Neapel. Neben einer allgemeinen Orientierung über die nun wieder unserer Forschung zugängliche Mittelmeerfauna wurden Versuche über den

Gesichtssinn einer Brandungsschnecke und entwicklungsmechanische Vorversuche angestellt. In Dahlem wurden Experimente zum Determinationsproblem, speziell über Artspezifität formativer Reize, und weiterhin solche zur Analyse des Geschmackssinns der Regenwürmer fortgesetzt. Im Sommersemester wurde an der Universität über Entwicklungsmechanik gelesen und auf dem Zoologen-Kongreß in Jena das Referat über „Hauptprobleme der Entwicklungsmechanik“ gehalten (im Druck). *Veröffentlichung*: O. MANGOLD, Die Bedeutung der Keimblätter in der Entwicklung (Naturwissenschaften 13, H. 11 u. 12. 1925). Der Assistent, Dr. F. SEIDEL, setzte seine Arbeiten über heteroplastische Verschmelzungen von Ganzkeimen und über das Determinationsproblem am Insektenei fort. Ein Doktorand arbeitet an Süßwasserschnecken.

VI. Abteilung MEYERHOF. In der Abteilung waren tätig außer dem Leiter der Abteilung als wissenschaftlicher Assistent: Dr. KARL LOHMANN; als technischer Assistent: WALTER SCHULZ; als wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr. R. O. LOEBEL, New York, Dr. P. FINKLE, New York, Dr. TAKANE, Tokio, Dr. H. BLASCHKO, Berlin. Die Arbeiten der Abteilung betrafen zur Hauptsache die weitere Aufklärung des Kohlenhydratstoffwechsels im Kaltblütermuskel und die Übertragung dieser Ergebnisse auf die verschiedenen Säugetiergewebe und auf einzellige Lebewesen (Hefe, Bakterien). Dr. K. LOHMANN untersuchte gemeinsam mit dem Leiter der Abteilung die Umwandlung von zur Muskulatur zugesetzter Milchsäure und Brenztraubensäure in Kohlenhydrat in Verbindung mit der Atmung, ferner die physikalisch-chemischen Veränderungen des Muskels bei der Ermüdung sowie die Koinzidenz von Milchsäurebildung und Muskelkontraktion im Hinblick auf neuere, gegen die Rolle der Milchsäure hierbei erhobene Einwendungen; außerdem arbeitete er verschiedene physiologisch-chemische Methoden aus. Dr. R. O. LOEBEL studierte Milchsäurebildung und Atmung im Zentralnervensystem. Er fand eine verschiedene Empfindlichkeit beider Prozesse gegen Narkotica, ferner ein differentes Verhalten der verschiedenen Zucker hinsichtlich Oxydierbarkeit und Milchsäurespaltung sowie den Ersatz des Traubenzuckers durch Brenztraubensäure und Milchsäure in der Atmung. Dr. P. FINKLE untersuchte den Einfluß des Sauerstoffs auf die bakterielle Milchsäuregärung, der sich in Übereinstimmung mit dem im Muskel gefundenen ergab. Dr. TAKANE verglich Atmung und Kohlenhydratumsatz in der Leber, im Zwerchfell und in der grauen Hirnsubstanz von Warmblütern unter Zusatz von Zucker, Milchsäure, Aminosäuren sowie bei Anwesenheit von Serum, mit und ohne Insulin. Dr. H. BLASCHKO bestimmte die Verbrennungswärme von Brenztraubensäure sowie ihre Umsatzwärmen im Hinblick auf die Synthese dieser Säure zu Zucker. In einer weiteren Arbeit untersuchte er die Blausäurehemmung der Oxydation an verschiedenen Atmungsmodellen, um insbesondere die Reversibilität der Wirkung mit der der vitalen Blausäurewirkung zu vergleichen. Der Leiter der Abteilung beschäftigte sich weiter mit der fermentativen Milchsäurebildung aus Methylglyoxal und mit dem Einfluß des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung (vgl. den Aufsatz in diesem Heft). Es erschienen folgende Arbeiten aus der Abteilung: O. MEYERHOF, K. LOHMANN und R. MEIER, Über die Synthese des Kohlenhydrats im Muskel (Biochem. Zeitschr. 157, 459. 1925; vorläufige Mitteilung: Klin. Wochenschr. 4, 341. 1925). O. MEYERHOF und P. FINKLE, Über die Beziehungen des Sauerstoffs zur bakteriellen Milchsäuregärung (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12, H. 2, S. 157. 1925). —

O. MEYERHOF, Über die Energiequelle bei der Muskelarbeit (Biochem. Zeitschr. 158, H. 1/3, S. 218. 1925). — O. MEYERHOF, Beobachtungen über die Methylglyoxalase (Biochem. Zeitschr. 159, H. 5/6, S. 432. 1925). — HERMANN BLASCHKO, Über die Verbrennungswärme der Brenztraubensäure und ihre physiologische Bedeutung (Biochem. Zeitschr. 158, H. 4/6, S. 428. 1925). — R. O. LOEBEL, Beiträge zur Atmung und Glykolyse tierischer Gewebe (Biochem. Zeitschr. 161, H. 1/3, S. 219. 1925). — O. MEYERHOF, Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung der Hefe (Biochem. Zeitschr. 162, 43. 1925). — O. MEYERHOF, Neue Fortschritte der zellphysiologischen Forschung. Internationaler ärztlicher Fortbildungskursus (Karlsbader ärztl. Vortr. 6; Jena: Gustav Fischer 1925; Vortrag). — O. MEYERHOF, Über den Zusammenhang der Spaltungsvorgänge mit der Atmung in der Zelle (Ber. d. dtsh. chem. Ges. 58, H. 6, S. 991. 1925; Vortrag). — Als Handbuchartikel: O. MEYERHOF, 1. Atmung des Muskels; 2. Thermodynamik des Muskels; 3. Theorie der Muskelarbeit (Springers Handbuch der Physiologie Bd. VIII, S. 476).

Kaiser Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie, Berlin-Dahlem.

Im Berichtsjahr hat das Institut einen unersetzlichen Verlust durch den Tod seines Leiters erlitten. Am 16. März 1925 verschied nach halbjährigem Krankenlager AUGUST VON WASSERMANN kurz nach seinem 59. Geburtstag. Der Heimgegangene hat nahezu 12 Jahre an der Spitze der Anstalt gestanden; ihre Geschichte ist für immer mit seinem glanzvollen Namen verknüpft.

Manche Untersuchungen, die A. v. WASSERMANN begonnen hatte, sind von seinem Mitarbeiter, Herrn Professor HANS REITER, beendet worden. Folgende Arbeiten, zum Teil auf neuen Gebieten, konnten in der Zeit, über die Bericht zu geben ist, ausgeführt werden:

1. Von HANS REITER: Die Reinzüchtung der *Spirochaete dentium*, Dtsch. med. Wochenschr. 1925, Nr. 8. (Isolierung und Züchtung in Reinkultur gelingt unter Ausnutzung der verschiedenen schnellen Bewegungen, hervorgerufen durch ungleiches O-Bedürfnis der einzelnen Mikroorganismenarten.)

Untersuchungen über den serologischen Nachweis experimenteller Kaninchensyphilis. Zentrabl. f. Bakteriologie, Parasitenk. u. Infektionskrankh. Abt. 1, Orig. 94. (Die MTR³ bietet einen brauchbaren Einblick in die durch die Syphilisforschung am Kaninchen erzeugten biologischen Umstellungen.)

Beziehungen zwischen Antigen aus säurefesten Saprophyten und den Seren Tuberkulöser, Klin. Wochenschr. 1925, Nr. 22; Untersuchungen über Komplexbildung bei Tuberkulose, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie, Orig. 43. Das Verhalten tuberkulöser Kaninchen gegenüber Antigenen aus säurefesten Saprophyten, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie, Orig. 44. Die Wirkung einer Immunisierung von Kaninchen mit Partialantigenen aus säurefesten Saprophyten, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie, Orig. 44. (Aus diesen Untersuchungen, die gemeinsam mit Dr. OGAWA aus Tokio angestellt wurden, geht eine große Verwandtschaft der Bauelemente der saprophytischen säurefesten Bakterien und der echten Tuberkelbacillen hervor.)

Eine technische Weiterentwicklung der WASSERMANNschen Tuberkulosereaktion, Dtsch. med. Wochenschrift 1925, Nr. 21. (Durch Beladung des von v. WASSERMANN angegebenen Tuberkuloseantigens mit Leci-

thin in den erforderlichen Mengen läßt sich ein für die Praxis besser geeignetes Antigen herstellen.)

Untersuchungen über die WASSERMANNSCHE Tuberkulosereaktion, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie, Orig. 45. (Es wird bewiesen, daß die von PINNER geäußerte Ansicht, die Wirkung des WASSERMANNSCHE Tuberkuloseantigens sei auf eine alkohol-lösliche Substanz zurückzuführen, wie bei den anderen Tuberkuloseantigenen, nicht zu Recht besteht.)

Die Bedeutung der „Stummen Infektion“ für die Immunität, Dtsch. med. Wochenschr. 1925, Nr. 27. Die stumme Infektion bei experimenteller Recurrensinfektion, Dtsch. med. Wochenschr. 1925, Nr. 34. Die stumme Infektion bei WEILSCHE Krankheit. Erscheint in der Dtsch. med. Wochenschr. Die stumme Infektion bei der Trypanosomeninfektion der Maus und des Meerschweinchens. Erscheint in der Dtsch. med. Wochenschr. Beziehungen zwischen Depressionsimmunität und stummer Infektion. Erscheint in der Dtsch. med. Wochenschr. (Für eine Anzahl von Infektionen hat sich experimentell nachweisen lassen, daß sie, auch wenn sie unter der Schwelle einer klinischen Manifestation bleiben, doch die sonst bekannten Folgeerscheinungen, Immunität usw. auslösen können. Diese sehr bemerkenswerte Tatsache hat mit der Depressionsimmunität von MORGENROTH nichts gemein.)

Die perorale Immunisierung gegen Diphtherie nach Versuchen an Tier und Mensch. Erscheint in der Zeitschrift f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie, Orig. (Es gelingt unter bestimmten Voraussetzungen im Experiment und auch beim Menschen, auf peroralem Wege Schutzstoffe gegen Diphtherie zu erzeugen.)

2. Von FELIX KLOPSTOCK: Tuberkuloseschutzimpfung mit abgetöteten Tuberkelbacillen, Klin. Wochenschr. 1925, Nr. 3. (Kritik der Bestrebungen, mit abgetöteten Tuberkelbacillen einen Tuberkuloseschutz auszulösen.)

Über das Wesen des Komplementes, Dtsch. med. Wochenschr. 1924, Nr. 51. (Nachweis, daß die Komplementwirkung nicht an eine chemische Substanz, sondern an eine kolloidale Zustandsform gebunden ist.)

Über die Natur der spezifischen Hämolyse, Dtsch. med. Wochenschr. 1925, Nr. 15. (Darstellung der Hämolyse als Fermente, die sich aus einem kolloidalen Träger mit amphoterer Ladung und einer spezifischen, von dem homologen Antigen abstammenden Gruppe zusammensetzen.)

Über die Komplementwirkung des Blutplasma. Erscheint in dem Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenk. u. Infektionskrankh., Abt. 1, Orig. (Plasma-Komplementwirkung besitzt nicht die gleiche Labilität wie die Komplementwirkung des Serums, ein neuer Beweis dafür, daß es sich bei der Komplementwirkung nicht um die Betätigung chemischer Körper, sondern um kolloidale Lösungszustände handelt.)

Amboceptoren. Erscheint in dem Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenk. u. Infektionskrankh., Abt. 1, Orig. (Ausführungen über das Wesen der Amboceptoren.)

Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.

Die Untersuchungen, die seit einer Reihe von Jahren über fermentative Prozesse und besonders über die Gärungserscheinungen im Gange sind, wurden fortgesetzt; sie wurden zugleich durch Arbeiten auf dem synthetischen und analytischen Gebiete der Chemie ergänzt.

I. Untersuchungen über die Sulfatase.

Über ein Ferment, das imstande ist, die wichtige Klasse der Ätherschwefelsäuren zu zerlegen, haben erst-

malig NEUBERG und KURONO 1923 Mitteilung gemacht. Das Enzym erwies sich als wirksam gegen die natürlich vorkommenden Ätherschwefelsäure-Verbindungen. Jetzt hat sich ergeben, daß auch synthetisch dargestellte und bisher unbekannte Vertreter dieser Körperklasse von Sulfatase angegriffen werden. (Äthersulfate der substituierten Phenole, der Dioxybenzole, der Phenolaldehyde sowie der Phenolcarbonsäuren.) Ätherschwefelsäuren, die sich von stickstoffhaltigen Ringssystemen ableiten, sind ebenfalls spaltbar. Zu diesen gehört außer dem Derivat des o-Oxychinolins die wichtige Indoxylschwefelsäure. Die spezifische Wirkung der Sulfatase offenbart sich darin, daß die Ätherschwefelsäuren der aliphatischen sowie der hydroaromatischen Reihe nicht zerlegt werden. Demnach greift die Sulfatase bemerkenswerterweise nur solche Verbindungen an, in denen ein Hydroxyl von aromatischem Charakter mit Schwefelsäure verestert ist. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Pilzsulfatase nicht an die festen Zellbestandteile gebunden ist. Von Belang erschien die Frage, ob auch der Tierkörper über eine Sulfatase verfügt; denn die Ätherschwefelsäuren werden im Organismus des Menschen und der Tiere zum Zwecke der Entgiftung toxischer Phenole gebildet. Tatsächlich gelang die Auffindung von Sulfatase. Hier ist sie ebenfalls nicht als Endoenzym tätig, vielmehr in frischen Geweben, deren Trockenpräparaten sowie wässrigen Auszügen wirksam. Für Naturstoffe bedeutet der Nachweis eines Fermentes, das auf sie eingestellt ist, eine besondere Kennzeichnung; sie drückt aus, daß jene Materialien keinen ruhenden Ballast bilden, sondern Anteil nehmen am schaffenden Stoffwechsel, in dem sie erzeugt und verbraucht werden.

II. Untersuchungen über die Gärungserscheinungen.

Bei den Gärungsvorgängen spielt eine entscheidende Rolle die Tätigkeit der Carboxylase, weil sie das Ferment ist, das die Kohlensäure in Freiheit setzt. Es wurde eine einfache Methode gefunden, den Carboxylaseeffekt im Vorlesungsversuch vorzuführen. Die Kenntnis des Fermentes ist dadurch vervollkommen, daß seine Differenzierung von der Gesamtzymase der Hefe verfolgt wurde. Die Bestimmung der Wärmetönung der carboxylatischen Spaltung von Brenztraubensäure ergab, daß die Vergärung von Brenztraubensäure nicht zu den Energie liefernden Prozessen gehört. Weitere Beiträge zum Gärungsproblem sind durch Untersuchungen über die spaltende Kraft einer jahrelang aufbewahrt gewesenen Invertaselösung sowie über die Vergärbarkeit des Dioxyacetons geliefert. Neue Untersuchungen über die Vergärung der Oxalessigsäure haben gelehrt, daß außer dem schon früher aufgefundenen Acetaldehyd noch Acetoin, Äpfelsäure sowie Butylenglykol auftreten. Auch die genaue Bilanz der Oxalessigsäuregärung konnte aufgestellt werden. Wie bei der Brenztraubensäurevergärung läßt sich bei der Vergärung der Oxalessigsäure die Entstehung von Nebenprodukten vermeiden, wenn mit Hilfe des Abfangverfahrens die rein carboxylatische Spaltung eingeleitet wird. Die Kenntnisse vom Vorgang der phytochemischen Reduktion, der Hydrierung im Verlaufe des Gärungsvorganges, wurden durch die Feststellungen erweitert, daß das Stoffwechselprodukt Acetoin asymmetrisch zum β , γ -Butylenglykol reduziert wird. Entsprechend vollzieht sich die Überführung von Trichlorbutylaldehyd zum Trichlorbutanol. Über die Umkehrung der carboxylatischen Spaltung, d. h. über die carboligatische Acyloinsynthese, sind neue, den Ablauf des Vorganges betreffende Beobachtungen gemacht. Zu dem wichtigen Problem der Entstehung von Milch-

säure konnte ein Beitrag geliefert werden durch die Ergänzung älterer Befunde, daß gleich den damals untersuchten tierischen Organen und Pilzen auch Bakterien befähigt sind, eine Vorstufe der Milchsäure (Methylglyoxal) zu dieser Säure zu stabilisieren. Über einen unerwarteten Einblick in das Wesen der Essig-gärung wird in diesem Heft berichtet.

III. Untersuchungen über die Rolle des Acetaldehyds bei höher organisierten Lebewesen.

Nachdem im vergangenen Jahrzehnt die Wichtigkeit des Acetaldehyds für den intermediären Stoffwechsel der Mikroorganismen festgestellt war, blieb die Frage zu prüfen, ob dem genannten Körper auch im Haushalt der höheren Pflanzen und Tiere Bedeutung zukommt. Mit Hilfe des Abfangverfahrens gelang eine beträchtliche Fesselung des Acetaldehyds während der anaeroben Atmung von Erbsen und Puffbohnen. Des weiteren konnte der Nachweis geliefert werden, daß die Acetaldehydbildung im Muskel eine zahlenmäßig wichtige Beziehung zur Atmung hat; bis 45% der bei der Atmung zerschnittenen Froschmuskulatur verbrennenden Kohlenhydrate werden auf dem Wege über den Acetaldehyd abgebaut. Als eine Schlußfolgerung aller dieser Untersuchungen ergibt sich, daß der Acetaldehyd bei der Dissimilation eine ähnliche Stellung einnimmt, wie der Formaldehyd bei der Assimilation. Einer der wenigen im Reagenzglas demonstrierbaren Effekte des Insulins ist die gesteigerte Produktion von Acetaldehyd im Leber- und Muskelbrei. Diese Wirkung des Insulins kann nach Versuchen von GOTTSCHALK durch das Adrenalin aufgehoben werden; der Antagonismus zwischen beiden Inkreten kann auch daran gezeigt werden, daß die Insulinkrämpfe des Frosches durch Adrenalinzufuhr verhindert bzw. beseitigt werden.

IV. Untersuchungen über die Bildung und Zerlegung von Zucker-phosphorsäuren.

Bei der Bedeutung, welche die Klasse der Zuckerphosphorsäuren für den Kohlenhydratstoffwechsel besitzt, sind die Arbeiten über die Darstellung und enzymatische Spaltung dieser Verbindungen fortgesetzt. Die synthetische Rohrzucker-mono-phosphorsäure wurde auf chemischem Wege zu Fruchtzucker und Glucose-phosphorsäure gespalten. Mit Invertase konnte die gleichsinnig verlaufende fermentative Zerlegung durchgeführt werden. Bei der eigentümlichen Oxydation von Fructose durch Luftsauerstoff in Phosphatlösungen handelt es sich sicherlich nicht um intermediäre Bildung von Phosphorsäure-estern, wie bei der biologischen Verarbeitung des Zuckers. Gelegentlich der betreffenden Prüfungen ergab sich, daß der Akt der physiologischen Phosphorylierung kaum eine Schwermetallkatalyse ist, da komplexbildende Substanzen (Kaliumcyanid und Pyrophosphat) den Vorgang zwar verlangsamen, aber nicht unterbinden. Weil die Phosphorylierung mit der Vergärung von Zucker verknüpft ist, so hat dieses Ergebnis Interesse für die Beurteilung der zymatischen Zuckerspaltungen.

Hinsichtlich der biologischen Phosphorylierung durch Hefe bestanden bisher schwer deutbare Unterschiede im Verhalten von frischen Hefen, Trockenhefen und Acetondauerhefen obergäriger und untergäriger Rassen. Diese Differenzen ließen sich größtenteils aufklären. Aus Trockenpräparaten von Oberhefen tritt weder Apozymase noch Cozymase in genügender Menge aus; demnach ist eine Zufuhr von Cozymase ohne Einfluß. Acetondauerpräparate von Oberhefen phosphorylieren nicht oder mäßig; Zugabe von Kochsaft verleiht ihnen praktisch quantitative Veresterungskraft. Auch Mus-

kelkochaft setzt nicht phosphorylierende Apozymasepräparate von Ober- und Unterhefen in stand, Phosphat und Kohlenhydrat zu vereinigen. Mit diesen Fragen zusammen hängen Untersuchungen über die Chemie der Hexose-di-phosphorsäure; von ihr wurden neue lösliche Salze aufgefunden, die als Substrate ein enzymologisches Interesse bieten.

V. Verschiedenes.

Für die beiden Naturstoffe Fruchtzucker und Alanin ist eine neue Reaktion beobachtet, die in einer polarimetrisch nachweisbaren, augenblicklich erfolgenden Vereinigung besteht. Für das viel benutzte Methylglyoxal wird eine neue Darstellungsweise beschrieben. Das als Stoffwechselprodukt von Mikroorganismen auftretende Acetoin ist für den Tierkörper auffallend ungiftig und erfährt in ihm Paarung mit Glucuronsäure. Eine praktisch brauchbare Methode zur Trennung des Äthylalkohols von Acetaldehyd und Aceton ließ sich auf die Behandlung mit Quecksilberoxyd gründen, das mit den Carbonylverbindungen nichtflüchtige Derivate liefert.

Von den Arbeitsgebieten des Institutes, um deren Förderung sich Fräulein Dr. MARIA KOBEL sowie die Herren Dr. GORR, GOTTSCHALK und SABETAY sehr verdient gemacht haben, erfuhren einzelne eine monographische Behandlung in größeren Sammelwerken.

Veröffentlichungen:

I. C. NEUBERG und E. SIMON, Über Sulfatase. V. Biochem. Zeitschr. 156. C. NEUBERG und JOACHIM WAGNER, Über die Spaltbarkeit von Ätherschwefelsäuren der verschiedenen Reihen durch Sulfatase und über den Mechanismus der Sulfatasewirkung. Biochem. Zeitschr. 161. L. ROSENFELD, Über das Vorkommen und Verhalten der Sulfatase in menschlichen Organen. Biochem. Zeitschr. 157.

II. C. NEUBERG und G. GORR, Neue Untersuchungen über die Vergärung der Oxalessigsäure, Biochem. Zeitschrift 154. C. NEUBERG und A. GOTTSCHALK, Erfahrungen über die Vergärung des Dioxyacetons, Biochem. Zeitschr. 154. C. NEUBERG und G. GORR, Die Bilanz der Oxalessigsäuregärung, Ergebn. d. Physiol. 24, 1925. C. NEUBERG und M. KOBEL, Über das physiologische Verhalten des Acetoin. I. Biochem. Zeitschr. 160. L. ROSENFELD, Über die phytochemische Reduktion des α , α - β -Trichlorbutylaldehyds zum 2, 2, -3-Trichlorbutanol, Biochem. Zeitschr. 156. C. NEUBERG und E. SIMON, Carboligase. VIII. Biochem. Zeitschr. 156. C. NEUBERG und G. GORR, Über den Mechanismus der Milchsäurebildung bei Bakterien, Biochem. Zeitschr. 162. C. NEUBERG, Über das Wesen einfacher Oxydationsvorgänge (Essiggärung), Klin. Wochenschr. 1925. Nr. 13.

III. C. NEUBERG und A. GOTTSCHALK, Über den Nachweis von Acetaldehyd als Zwischenstufe bei der anaeroben Atmung höherer Pflanzen. Biochem. Zeitschrift 160. C. NEUBERG und A. GOTTSCHALK, Über die Bedeutung der Acetaldehydbildung im Froschmuskel und ihre zahlenmäßige Beziehung zur Atmung, Biochem. Zeitschr. 158. A. GOTTSCHALK, Hormonale Regulation des intermediären Kohlenhydratstoffwechsels. I. u. II. Biochem. Zeitschr. 155 u. 159.

IV. I. HATANO, Über die partielle Hydrolyse der Rohrzucker-phosphorsäure zu d-Fructose und d-Glucose-phosphorsäure. Biochem. Zeitschr. 159. S. SABETAY und L. ROSENFELD, Über Glucose-phosphorsäure, Biochem. Zeitschr. 162. C. NEUBERG und S. SABETAY, Die enzymatische Spaltung der Saccharose-phosphorsäure in Fruchtzucker und Glucosephosphorsäure, Biochem.

Zeitschr. 162. C. NEUBERG und M. KOBEL, Zur Frage der künstlichen und natürlichen Phosphorylierung des Zuckers, Biochem. Zeitschr. 155. C. NEUBERG und M. KOBEL, Weiteres zur Phosphorylierung des Zuckers, Biochem. Zeitschr. 160. A. GOTTSCHALK und C. NEUBERG, Untersuchungen über die Phosphorylierung, Biochem. Zeitschr. 154. C. NEUBERG und A. GOTTSCHALK, Über Apozymase und Cozymase, Zur Lehre von der Phosphorylierung, Biochem. Zeitschr. 161. C. NEUBERG und S. SABETAY, Über lösliche und unlösliche Salze der Hexose-di-phosphorsäure, Biochem. Zeitschr. 161.

V. C. NEUBERG und M. KOBEL, Über eine Reaktion der Fructose mit Alanin, Biochem. Zeitschr. 162. C. NEUBERG und O. DALMER, Notiz über das Aldehyd-acetal des Methylglyoxals, Biochem. Zeitschr. 162. P. MAYER, Neue Untersuchungen über das Verhalten der Oxalessigsäure zu tierischen Organen, Biochem. Zeitschr. 156. C. NEUBERG und A. GOTTSCHALK, Über das physiologische Verhalten des Acetoin, II., Biochem. Zeitschr. 162. G. GORR und J. WAGNER, Über eine neue Methode zur Trennung des Äthylalkohols von Acetaldehyd und Aceton, Biochem. Zeitschr. 161. C. NEUBERG, Vom Zuckerumsatz der pflanzlichen Zelle. Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. Bd. II. 1924. A. GOTTSCHALK, Zuckerumsatz in tierischen Zellen. Ebendas. 1925. C. NEUBERG und M. KOBEL, Über die Milchsäure in ihrer Bedeutung für die Chemie und Physiologie, Zeitschr. f. angew. Chem. 1925, Nr. 36. C. NEUBERG, Gärung. Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie 1925.

Deutsche Forschungsanstalt für Psychiatrie (Kaiser Wilhelm-Institut) in München.

Die in der *anatomischen* Abteilung vorgenommenen Untersuchungen beschäftigten sich im letzten Jahre vornehmlich mit der Pathogenese der zentralen Erkrankungen und dabei wieder besonders mit der Verschiedenartigkeit des Angriffspunktes der bei organischen Psychosen wirksamen Schädlichkeiten. Es zeigte sich, daß neben den in verschiedenen Teilen des Zentralnervensystems verschiedenen Gewebeeigenschaften vor allem die Gefäßverteilung einen ortsbestimmenden Einfluß hat, und daß viele der umschriebenen Erkrankungen des Nervensystems auf Besonderheiten der lokalen Gefäßverhältnisse zurückgehen. Dabei spielen funktionelle Gefäßkrämpfe eine überraschend große Rolle, so insbesondere bei der Epilepsie. Für den epileptischen Krampf konnte auf die Wirksamkeit solcher Gefäßspasmen aus der Art und Lokalisation der Veränderungen geschlossen werden. Daß auch bei Luftembolie, Schädeltraumen Einflüsse auf die Strombahnnerven von Bedeutung sind, ist durch Untersuchungen von NEUBÜRGER ermittelt worden. Das gleiche gilt auch von unseren Feststellungen für manche arteriosklerotische Veränderungen. Die Verschiedenartigkeit des Sitzes arteriosklerotischer Schädigungen im Gehirn wurde von KODAMA-Tokio ermittelt. Auch bei infektiösen Erkrankungen des Gehirnes wurde von SPATZ die Ausbreitungsart der Schädlichkeiten studiert; es ergaben sich dabei Parallelen zwischen diesen Verbreitungswegen und denen bei der Einführung giftiger Farblösungen, so insbesondere bei der Hirnsyphilis, der epidemischen Encephalitis usw.

Die seit langem fortgesetzten Untersuchungen über die Hirnveränderungen bei der Paralyse wurden mit Rücksicht auf klinische und grundsätzliche Fragen weitergeführt. Es zeigte sich dabei u. a., daß die Ana-

tomie diese Erkrankung mitunter schon sicher nachweisen kann, ehe noch bei Lebzeiten irgendwelche Erscheinungen dafür zu beobachten waren.

Auf der *serologischen* Abteilung wurden neben der Bearbeitung rein serologischer Fragen (u. a. über Trypanocidie bei Geisteskranken), die eine Reihe von Jahren in Gang befindlichen Untersuchungen über experimentelle Syphilis fortgeführt. Nachdem der frühere Mitarbeiter des Abteilungsleiters, Prof. MULZER, nach Hamburg berufen worden war, wurden die Forschungen zusammen mit Prof. JAHNEL weiter betrieben. Der Verschiedenheit der Syphilisspirochätenstämme hinsichtlich ihrer Pathogenität zum Nervensystem wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Neue Spirochätenstämme wurden herangezogen. Prof. JAHNEL arbeitete insbesondere über Framboesie und stellte zusammen mit JOHANNES LANGE fest, daß Paralytiker für Framboesieimpfungen unempfindlich sind, wodurch die Annahme einer nahen Verwandtschaft zwischen Syphilisspirochäten und Framboesiespirochäten gestützt wird. Den Ursachen der Heilwirkung der Malaria- und besonders der Recurrensinfektionen auf die Paralyse wurde weiter nachgegangen und ermittelt, daß bei mit Recurrens geimpften Paralytikern die Recurrensspirochäten in das Gehirn eindringen, nachdem schon zuvor von PLAUT und STEINER festgestellt war, daß die Recurrensspirochäten in die Rückenmarksflüssigkeit übergehen und dort Entzündungserscheinungen veranlassen. Durch den mikroskopischen Nachweis der Recurrensspirochäten im Gehirn wird die Annahme noch nähergerückt, daß die Heilerfolge bei Paralyse nach Recurrensimpfung mit einer „Heilentzündung“ in Verbindung stehen könnten, die im Gehirn durch eingedrungene Recurrensspirochäten hervorgerufen wird.

In der *genealogischen* Abteilung wurden vor allem Untersuchungen darüber angestellt, wie stark der Prozentsatz Geistesgestörter unter den Neffen und Nichten von Geisteskranken im Vergleich zur geistigen Gesundheit bei den Neffen und Nichten von Normalen ist. Diese Untersuchungen über Krankheitserwartung bei Neffen und Nichten Manisch-Depressiver (RÖLL), Schizophrener (SCHULZ), Epileptischer (GUSCHMER), und Normaler (KATTENTID), dürften Bedeutung gewinnen sowohl für die Eheberatung in den Sprechstunden als auch für eine eventuelle spätere Gesetzgebung. Sie bilden eine Ergänzung zu den Untersuchungen über die Krankheitserwartung der Kinder von bestimmten Geisteskranken usw.

Für eine neue Gesunden-Belastungsstatistik wichtig erscheinen die Nachforschungen LUXENBURGERS in der Verwandtschaft von Ehegatten von Paralytikern.

Auch die historisch-genealogische Studie LUXENBURGERS über eine pragmatische Geschichtsbetrachtung an Hand von psychiatrischen Familiennachrichten über europäische Fürstenhäuser steht vor ihrem Abschluß. ENTRES verfolgte weiter das Schicksal der von Müttern in Eklampsie geborenen Kindern. MÄKELÄ-Finland hat seine Untersuchung über die erblichen Beziehungen der epileptischen Kriegshirnverletzten des I. bayerischen Armeekorps zum Abschluß gebracht. Das Material an Zwillingspsychosen, an dem die Frage des Zusammenwirkens von Erb- und Milieufaktoren studiert werden soll, wurde in systematischer Weise zum Zwecke der Erfassung lückeloser Serien bereichert.

In der *psychologischen* Abteilung wurden die bisherigen arbeitspsychologischen Versuche über Pausenwirkungen durch Einbeziehung praktischer industrieller Arbeit in unserer Versuchswerkstätte weiter ausgedehnt. Ferner wurde, zunächst in theoretischen Vor-

versuchen, die Bearbeitung von Fragestellungen des Arbeitsrhythmus bzw. des taktmäßigen Arbeitens in Angriff genommen.

Die Alkoholuntersuchungen wurden fortgeführt mit einer ausgedehnten Untersuchung über die Wirkung kleiner Alkoholgaben auf Kinder verschiedener Altersstufen. Ebenso fanden die Zeitsinn- und Schlaf-tiefenversuche ihre Fortsetzung.

Mit Unterstützung der Notgemeinschaft konnte ein weiterer Ausbau der Abteilung durch Schaffung einer Versuchswerkstätte durchgeführt werden.

Die Herren KRAEPELIN und PLAUT konnten dank der Opferwilligkeit eines Stiftungsratsmitgliedes eine dreimonatige Reise nach den Vereinigten Staaten, Mexiko und Cuba ausführen, um sich über das Vorkommen der Paralyse und der Syphilis bei Negern und Indianern zu unterrichten. Sie fanden dabei nicht nur die Unterstützung der bayerischen und Reichsbehörden, sondern namentlich auch weitgehendstes Entgegenkommen bei den ausländischen Fachgenossen.

Kaiser Wilhelm-Institut für Hirnforschung, Berlin.

An dem im Bericht für das Jahr 1924 entwickelten Arbeitsprogramm haben O. und C. VOGT sowie M. BIELSCHOWSKY und E. BECK auch in diesem Jahr weiter gearbeitet.

Ferner erfuhr das VOGTsche Streben nach einer möglichst weitgehenden Gliederung der Großhirnrinde in different gebaute und durch eine verschiedene Funktion ausgezeichnete Felder durch die Berufung des Herrn Dr. MAXIMILIAN ROSE aus Krakau an das Institut eine wesentliche Förderung. Die menschliche Hirnrinde zerfällt in 2 große Abschnitte: den Allocortex und den Isocortex O. VOGTs. Der Isocortex stellt Differenzierungen eines gemeinsamen Grundtypus dar. Die einzelnen Differenzierungen sind deshalb einer morphologischen Würdigung leicht zugänglich. Der Allocortex dagegen umfaßt Gebiete, welche eine sehr verschiedene phylogenetische und ontogenetische Entwicklung durchgemacht haben. Man kann deshalb die einzelnen Abschnitte nur dann morphologisch richtig verstehen, wenn man sie vergleichend-anatomisch und entwicklungsgeschichtlich studiert. Die Durchführung dieser Aufgabe hat M. ROSE übernommen.

Einen weiteren Ausbau erfuhr dann die Genetische Abteilung. O. VOGT hat schon früher darauf hingewiesen, daß die hier und da auch von anderen Autoren erkannten bestimmten Richtungen, in welchen sich das Variieren der Tiere und Pflanzen vollzieht, eine besondere Form für die einzelnen LINNÉschen Spezies oder kleine Gruppen verwandter Spezies zeigen. O. VOGT hat aber auch weiter festgestellt, daß die einzelnen Subspezies einer Spezies bei genügend detailliertem Studium ihres Variierens noch für diese einzelne Subspezies charakteristische Besonderheiten in ihrer Variationsrichtung erkennen lassen. Der seit einem halben Jahr als Gast im Institut arbeitende Professor E. KRÜGER aus Hamburg hat neue derartige Fälle bei den Hummeln aufgedeckt.

Außerdem haben Herr und Frau Dr. TIMOFEEFF aus Moskau an der seit einer Reihe von Jahren wegen ihrer besonderen Eignung für genetische Experimente (infolge ihrer Kleinheit, Anspruchslosigkeit bei der Züchtung, raschen Vermehrung und nicht zu großen Chromosomenzahl) viel studierten Fliegengattung *Drosophila* bestimmte Fragen systematisch in Arbeit genommen. Im befruchteten Keim ist bekanntlich jede erbliche Anlage (Faktor oder Gen) zweimal vertreten. Da, wo die beiden im einzelnen Keim vorhandenen Gene

nicht identisch sind, setzt sich im Keimträger evtl. das eine Gen durch. Dieses bezeichnet man als dominant, das sich nicht durchsetzende als recessiv. Es gilt nun die Frage zu entscheiden, wie viele recessive Faktoren in wilden *Drosophilapopulationen* existieren, welche nur deswegen gar nicht oder fast nie zur Beobachtung kommen, weil in der Natur eine Kopulation zwischen 2 Tieren, welche beide das gleiche recessive Gen enthalten, kaum vorkommt. Diese Frage suchen die genannten Mitarbeiter durch Inzucht der Nachkommen zahlreicher einzelner Weibchen zu klären. Bei solcher Inzucht entstehen in der zweiten Generation in einzelnen Linien ein Viertel Tiere mit bis dahin nicht beobachteten abweichenden Merkmalen, welche ganz den Charakter von Neumutationen haben, aber in Wirklichkeit nur durch die Kombination von 2 recessiven Genen entstanden sind.

Ferner haben die genannten Mitarbeiter sich die Aufgabe gestellt, solche Gene näher zu untersuchen, deren Manifestation sehr stark von der Gestaltung des übrigen Genotypus abhängt, ohne daß in diesem ausgesprochene Hemmungsfaktoren vorhanden sind.

Beide Fragen werden in enger Zusammenarbeit mit dem von Professor KOLTZOW geleiteten Moskauer Institut für experimentelle Biologie durchgeführt.

Die Klärung beider Fragen hat auch eine große medizinische Bedeutung. Es treten bekanntlich nicht selten erbliche Krankheiten plötzlich in Familien auf, ohne in den vorhergehenden Generationen nachweisbar zu sein. Die Erscheinung kann auf Entstehung von neuen Mutationen beruhen. Es kann ihr aber auch einer der eben genannten Mechanismen zugrunde liegen. Beide Eltern können den gleichen recessiven Faktor enthalten. Dieser Umstand spielt speziell bei Verwandtenehen eine Rolle. Oder aber es ermöglicht die neue Gesamt-mischung des Keimplasmas die Manifestierung eines bis dahin unschädlich gebliebenen Erbfaktors. Ein solcher kann dann aber auch umgekehrt durch geeignete Gestaltung des Keimplasmas wieder unschädlich gemacht werden.

Kaiser Wilhelm-Institut für Arbeitsphysiologie, Berlin.

Experimentell-physiologische Abteilung.

Noch vor wenigen Jahren völlig unbeachtet, ist heute die Arbeitsphysiologie in den Vordergrund des allgemeinen Interesses gerückt. In allen Industrieländern hat man die außerordentliche Bedeutung dieser jungen Wissenschaft erkannt, man hat eingesehen, daß man sich nicht damit begnügen darf, die Konstruktion der Maschinen und die Organisation des Betriebes zu verbessern, sondern daß man auch der physischen und psychischen Eigenart des Arbeiters Rechnung tragen muß, wenn die Rationalisierung vollständig sein soll: *es gilt den Arbeitsprozeß so zu gestalten, daß sich die menschliche Arbeitskraft optimal im Dienste der Wirtschaft entfaltet.*

So wachsen also die Fragestellungen der Arbeitsphysiologie aus den Bedürfnissen des gewerblichen Lebens heraus. Über die Aufgabe, welche die Arbeitsphysiologie in den nächsten Jahren zu lösen hat, hat der Abteilungsleiter im vorigen Jahre vor der 88. Versammlung der „Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte“ in Innsbruck zusammenfassend berichtet (s. Naturwissenschaften H. 47, S. 1039/1047, 12. Jg.). Das Arbeitsprogramm umfaßt 3 Hauptaufgaben:

1. Der rechte Mann muß am rechten Platz stehen. Den bekannten psychologischen Eignungsprüfungen müssen physiologische vorausgehen.

2. Die menschliche Arbeitskraft muß möglichst ratio-

nell verwertet werden. Es muß bestimmt werden, wie dieses Ziel erreicht wird.

3. Übermüdung muß vermieden werden. Durch Ermüdungsmessungen ist die Grenze festzustellen, bis zu der die Intensivierung einer rationalisierten Arbeit getrieben werden darf.

Das Institut beschäftigt sich zur Zeit hauptsächlich mit dem Rationalisierungsproblem. Alle industriellen Arbeiten lassen sich in eine relativ kleine Zahl von Elementarbewegungen zerlegen. Jedes solches Arbeitselement wird unter möglichst vielen Bedingungen, wie sie tatsächlich in der Praxis vorkommen, untersucht. Man bildet den Quotienten aus der geleisteten äußeren Arbeit und dem hierzu nötigen Energieaufwand, der mit Hilfe des Respirationsversuches ermittelt wird, und erhält so für die verschiedenen Variationen einer Elementarbewegung den Wirkungsgrad. Das Ziel der physiologischen Arbeitsrationalisierung ist erreicht, wenn der Arbeitsprozeß so geleitet wird, daß der Wirkungsgrad der denkbar günstigste ist.

Die Zahl der Elementarbewegungen, die in dieser Weise durchuntersucht werden müssen, ist nicht sehr groß. Sie beträgt nach unserer Schätzung etwa 30–35. Eingehende Veröffentlichungen liegen bereits vor über die Elemente des Kurbeldrehens und des Gewichthebens. Kurz vor dem Abschluß stehen die Untersuchungen über die gradlinigen vertikalen und horizontalen Handbewegungen, über das Ziehen und Schieben von Lasten, sowie über das optimale Ziegelsteinformat.

Diese Untersuchungen sind kostspielig und zeitraubend. Das gewonnene, überaus reiche Zahlenmaterial bildet aber ein sicheres Fundament für jede Rationalisierung. Wie sich auch die einzelnen Arbeitsformen gestalten mögen, man wird immer auf die Elementarbewegungen zurückgreifen können, um noch so kompliziert gestaltete Bewegungsformen rationell zu gestalten. Vereinfacht wird das Verfahren dadurch, daß sich auf Grund unserer Untersuchungen allgemeine Regeln ableiten lassen, die auch für viele andere Bewegungsformen Gültigkeit besitzen. So ergab sich z. B., daß man für schwere Arbeit kräftige, für leichte Arbeit schwache Muskelgruppen verwenden soll. So einleuchtend dies erscheint, so oft wird gegen diese Regel verstoßen.

Auch die Frage der optimalen Arbeitsgeschwindigkeit hat eine einfache Beantwortung gefunden. Das Tempo soll so gewählt werden, daß die Kontraktionsdauer des Muskels in den optimalen Bereich fällt. Die optimale Kontraktionsdauer einer bestimmten Muskelgruppe betrug 0,7 Sekunden. (Näheres siehe in den Veröffentlichungen von ATZLER, HERBST, LEHMANN und MÜLLER, „Arbeitsphysiologische Studien“, 2. Teil, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 208. 1925.)

Neben der Arbeitsrationalisierung beschäftigen wir uns mit dem Ermüdungsproblem. Es wurde der Energieverbrauch bei verschiedenen statischen Arbeiten, wie sie z. B. beim Halten von Gewichten mit vorgestrecktem Arm geleistet wird, untersucht. Dabei konnte die von JOHANSSON, CATHCART u. a. ausgesprochene Vermutung bestätigt werden, daß die subjektive Schwere einer Arbeitsleistung im wesentlichen eine Funktion ihres statischen Anteiles ist.

Die schon im letzten Jahresbericht erwähnte Versuchsserie, welche zur Aufklärung der Frage der optimalen Arbeitsdauer dienen soll, wurde systematisch weitergeführt. Leider schreitet diese Arbeit aber nur langsam vorwärts, da die Mittel des Institutes in der Hauptsache von den oben genannten Rationalisierungsarbeiten aufgezehrt werden.

Das Berliner Kaiser Wilhelm-Institut für Arbeitsphysiologie ist das einzige Institut in Deutschland, das sich mit praktischen, arbeitsphysiologischen Problemen befaßt. So ist es allmählich zu einer Zentralstelle geworden, und fast täglich laufen Anfragen von verschiedenen Unternehmungen ein über Rationalisierungs- und Ermüdungsprobleme, die teils aus den Arbeitsergebnissen des Institutes, teils aus den Angaben der internationalen Literatur, die immer umfangreicher wird, beantwortet werden müssen. Wir sahen uns deshalb genötigt, eine literarische Sammelstelle zu schaffen, die weiter ausgebaut werden muß.

In der Abteilung arbeiteten im Berichtsjahre als Gäste: Herr Professor Dr. KAPLUN aus Moskau, Herr Professor Dr. KAGAN aus Charkow, Herr Professor Dr. TSUNOO aus Nagasaki, Herr Privatdozent Dr. MEESMANN aus der Augenklinik Charité, Berlin. Ferner arbeiteten die Herren Dr. Dr. KUDRJAWSZEW aus Charkow, HIRASE aus Japan, FISCHER, Berlin, KANEKO, Japan, HERXHEIMER, Berlin, GOTTSTEIN, Berlin, BEIER, Berlin, KOHLRAUSCH, Berlin, TAKENAGA, Japan, HORIUTSCHI, Japan und NEBULONI, Mailand. An das Institut wurden kommandiert vom Reichsheer Herr Oberarzt Dr. BAADER, von der Reichsmarine Herr Marinestabsarzt Dr. LOHMEYER. Als Medizinalpraktikant arbeitete im Institut Herr Dr. HOSKE. Es fertigten ihre Doktorarbeiten an Herr Dr. MENZEL, Herr Oberstabsveterinär Dr. SEIDLER und Herr Dr. FICHTE.

Folgende Arbeiten wurden veröffentlicht:

1. ATZLER, Taylorsystem und Arbeitsphysiologie, Reichsarbeitsblatt 1925. 2. ATZLER, Arbeitsphysiologie und Landwirtschaft, Landarbeit 52, Nr. 29. 3. ATZLER, Praktische Arbeitsphysiologie. Zeitschr. f. d. ges. Staatswissenschaft 1925, H. 4. 4. ATZLER, Blutkreislauf, Jahresber. über die ges. Physiol. 3. 5. ATZLER und MÜLLER, Über humorale Übertragbarkeit der Herznervenwirkung. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 207. 1925. 6. ATZLER, HERBST, LEHMANN, MÜLLER, Arbeitsphysiologische Studien, 2. Teil. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 208. 1925. 7. GUNTHER LEHMANN, Die Energetik des Organismus. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie. 2. Auflage. 8. GUNTHER LEHMANN, Die Vergiftungsgefahr durch die Auspuffgase der Explosionsmotoren in Garagen und bei Straßenarbeiten. Reichsarbeitsblatt 1925. 9. ERICH MÜLLER, Eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltern. Kolloid-Zeitschr. 37. 1925. 10. SCHROETER, Stoffwechsel bei reiner Kohlenhydrat- und reiner Fleischkost. Cremers Beiträge 1925. 11. T. KANEKO, Über die chemische Beeinflussung des Augendruckes durch Magnesium. Biochem. Zeitschr. 154. 1924. 12. R. UEKI, Versuche mit Gummi arabicum-haltigen Blutersatzflüssigkeiten. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 104. 1924. 13. OTTO FICHTE, Der Einfluß von Gummi arabicum-Lösungen auf das isolierte Froschherz. Inaug.-Diss. d. Universität Berlin 1925. 14. KURT MENZEL, Über den Einfluß des Rhythmus auf den Sauerstoffverbrauch des arbeitenden Muskels. Inaug.-Diss., Tierärztl. Hochschule. Berlin 1925. 15. EMIL SEIDLER, Über die Beeinflussung des isolierten Froschherzens durch Atropin bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen. Inaug.-Diss. Tierärztl. Hochschule. Berlin 1925. 16. T. KANEKO, Über den Sauerstoffverbrauch und die Durchblutungsgröße des Auges. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 209. 1925. 17. K. TAKENAGA, Zur Frage der peripheren Gefäßwirkung des Senföles. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 209. 1925. 18. S. TSUNOO, Beiträge zum Problem der Blutgerinnung. II. Das Zeitgesetz. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 1925.

19. S. TSUNOO, Beiträge zum Problem der Blutgerinnung. III. Kataphoretische Versuche mit Thrombin. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 1925.

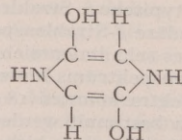
Die mit Mitteln der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft im Physiologischen Institut der Universität Halle, Emil Abderhalden, ausgeführten Forschungen.

Ausschließlich dank der Forschungsmittel, die von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften zur Verfügung gestellt worden sind, war es möglich, die seit Jahren nach verschiedenen Richtungen durchgeführten Versuche, *Einblick in die feinere Struktur der Eiweißkörper* zu erhalten, auf breiterer Basis vorzunehmen. Im vergangenen Jahre konnte die Vorstellung, wonach die Proteine Komplexe von Ringssystemen nach Art der *Diketopiperazine* kombiniert mit Aminosäuren bzw. Polypeptiden enthalten, auf vier verschiedenen Wegen gestützt werden. Einmal gelang es beim *stufenweisen Abbau* verschiedener Proteine Produkte zu isolieren, in denen Diketopiperazine mit Aminosäuren kombiniert waren. Ferner glückte es, bei der *Reduktion* von Proteinen und Peptonen *Piperazine* nachzuweisen, die unverkennbar ihre Herkunft aus Diketopiperazinen oder Verbindungen, die sich in solche umwandeln lassen, zur Schau tragen. Endlich wurde durch Oxydation *Oxamid* erhalten. Zu den beiden letzten Ergebnissen ist zu bemerken, daß als Grundlage Reduktionen und Oxydationen unter genau den gleichen Bedingungen, wie sie an Eiweiß und an Peptonen durchgeführt wurden, an Dipeptiden und allgemein an Polypeptiden und ferner an Diketopiperazinen vorgenommen wurden. Es wurde so eine Basis geschaffen, und zwar durch Festlegung charakteristischer Reaktionen. Schließlich konnte gezeigt werden, daß Eiweißkörper und Peptone mit bestimmten Reagenzien, die mit Verbindungen, die Carbonylgruppen enthalten, bestimmte Farbreaktionen geben, in entsprechender Weise reagieren. Die zum Nachweis von Diketopiperazinen angewandten Farbreaktionen haben natürlich nur einen indirekten Wert. Sie sind nur dann maßgebend, wenn andere Verbindungen, die mit den entsprechenden Reagentien gleiche Farbreaktionen geben, ausgeschlossen sind.

Sämtliche angeführten Methoden wurden auch weiterhin zur Prüfung der Frage verwandt, ob die Annahme des Vorkommens von Diketopiperazinen im Eiweiß zu Recht besteht. Einerseits wurden weitere Proteine der teilweisen Hydrolyse unterworfen und dabei wiederum Verbindungen isoliert, in denen Aminosäuren mit Diketopiperazinen verknüpft sind. Auch die Reduktionsversuche wurden mit Erfolg weitergeführt. Es konnten weitere Piperazine isoliert werden. Es ist von großem Interesse, daß insbesondere *Prolin* und *Oxyprolin* häufig als Bestandteile derartiger Verbindungen auftreten. Auch die Oxydationsversuche werden fortgesetzt. Es gilt, den Mechanismus der Oxamidbildung aufzuklären. Große Hoffnungen werden auf im Gange befindliche Untersuchungen gesetzt, bei denen andere Oxydationsmethoden, als sie bisher angewandt wurden, Verwendung finden sollen. Vor allen Dingen ist an die Einwirkung von *Wasserstoff-superoxyd* und von *Ozon* gedacht.

Ein weiteres Forschungsgebiet, das in Angriff genommen worden ist, betrifft die *Darstellung der möglichen desmotropen Formen der 2,5-Diketopiperazine*. Es ist geglückt, durch Erhitzen von solchen mit Aminosäuren zusammen einerseits Kombinationen zwischen den erwähnten Verbindungen herzustellen und zugleich eine bisher nicht bekannte desmotrope Form von

Glycinanhydrid und *Leucyl-glycinanhydrid* zu isolieren. Es handelt sich um eine ungesättigte Form, in der nach allen Reaktionen die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen sich befindet:



Die erwähnte Form der Diketopiperazine läßt sich im Gegensatz zu der gewöhnlichen Form mit Hilfe von Diazomethan leicht methylieren. Dieser Umstand eröffnet die Möglichkeit, im Eiweiß selbst nach erfolgter entsprechender Umlagerung in vermehrtem Maße Methylgruppen einzuführen und an Hand der nachweisbaren Methoxygruppen einen Hinweis auf vorhandene Diketopiperazine zu erhalten. Selbstverständlich müssen bei derartigen Untersuchungen, die außerordentlich langwierig sind, alle Umlagerungen, die sekundär zu Ringschlüssen führen können, ausgeschlossen werden.

Um einerseits die einzelnen Diketopiperazine und andererseits die entsprechenden Piperazine noch besser kennenzulernen, sind eine ganze Reihe von *Derivaten* von solchen dargestellt worden. Einerseits wurde *methyliert* und andererseits sind speziell Piperazine mit *Aminosäuren* kombiniert worden. Alle diese Forschungen bedeuten Vorstudien und haben zum Ziel, für eine bestimmte Auffassung der Struktur der Proteine eine sichere Grundlage zu geben.

Endlich sind Versuche von folgender Art zum Teil abgeschlossen, zum Teil noch im Gange: 1. Aufspaltung von Eiweiß bei einer p_{H} -Konzentration, bei der wohl 2,5-Dioxopiperazinringe aufgesprengt werden, nicht aber die Säureamidbindung der Polypeptide. Es zeigt sich ein Parallelgehen *zwischen der Verschiebung der p_{H} -Konzentration, der Abnahme der Pikrinsäurereaktion und der Zunahme des NH_2 -Stickstoffs*. Analoge Versuche zeigten ferner, daß die *Ausbeute an Oxamid mit der Abnahme der Pikrinsäurereaktion fällt, während zugleich die NH_2 -Stickstoffreste steigen*. Das gleiche gilt von der *Ausbeute an Piperazinen*.

Zum Schlusse sei den Herrn Dr. HAAS, Dr. KOMM, Dr. ROSSNER und Dr. SCHWAB für ihre Mitarbeit gedankt.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Wegen der weiterhin wenig günstigen Geldlage konnte auf die Einschränkungen der Arbeit, die schon im vorjährigen Berichte beklagt wurden, noch nicht verzichtet werden. Jedoch erfuhr das Institut erfreulicherweise außer von der Emil Fischer-Gesellschaft, die es mit Einsetzung ihrer ganzen Einnahmen größtenteils erhält, von verschiedenen Seiten dankenswerte Hilfe:

Die Berliner Chemischen Fabriken Kunheim, Riedel und Schering gaben gemeinsam die Mittel für 2 Assistenten und 2 Laborantinnen. Die Bayerischen Stickstoffwerke und die Chemischen Fabriken Kunheim & Co. spendeten stattliche Geldbeträge. Die Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation stellte eine große Zahl photographischer Platten zur Verfügung. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschaffte ein starkes Mesothoriumpräparat. Auch die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, die Optische Fabrik Goerz und die Köln-Rottweil A.-G. förderten die wissenschaftliche Arbeit durch Präparate, durch leihweise Überlassung von Apparaten und mit Geldmitteln.

Abteilung HAHN-MEITNER: In Fortsetzung früherer Arbeiten ist es gelungen, genaue Aufnahmen der sekundären β -Strahlenspektren von Radioactinium, Actinium X und Actinium B + C zu erzielen. Obwohl die beiden ersten Substanzen typische α -Strahler sind, besitzen sie komplizierte sekundäre β -Strahlenspektren, was auf das Vorhandensein eines sehr linienreichen vom Kern ausgesandten γ -Strahlenspektrums hinweist. An der Hand dieser β -Strahlenspektren konnten 18 γ -Strahlenlinien in ihren Wellenlängen bestimmt werden. Mit diesen Ergebnissen war es möglich, einige bisher strittige Fragen, vor allem die über den zeitlichen Zusammenhang zwischen dem Atomzerfall und der Emission der γ -Strahlen zu entscheiden.

Die Untersuchungen über α -Strahlen großer Reichweite nach der WILSONschen Nebelmethode haben zur Auffindung einer bisher unbekanntem α -Strahlengruppe von etwa 9,5 cm Reichweite geführt, außerdem die Bestimmung der Reichweiten in verschiedenen Gasen ermöglicht, wodurch die Prüfung einiger theoretischer Beziehungen durchführbar wird.

Diese Ergebnisse wurden durch gleichzeitige Messungen nach der Szintillationsmethode bestätigt. Hand in Hand damit gehen Versuche, die α -Strahlen großer Reichweite auch durch magnetische Ablenkungen nachzuweisen, wobei für die α -Strahlen des aktiven Niederschlags des Thoriums zum ersten Mal genaue absolute Geschwindigkeitsmessungen erhalten wurden.

Im Gang ist eine Untersuchung über die Zahl der sekundären durch γ -Strahlen im eigenen Atom ausgelösten β -Strahlen nach der GEIGERSchen Zählmethode, deren Kenntnis von prinzipieller Bedeutung ist, ferner Untersuchungen über die Intensität der γ -Strahlen von Radium und über die WILSON-Bahnen der β -Strahlen von Radiothor.

Auf dem Gebiete der angewandten Radioaktivität wurden die Arbeiten über die Emanierfähigkeit oberflächenreicher Substanzen in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit fortgesetzt. Insbesondere wird derzeit geprüft, wieweit Oberflächenadsorptionen die Resultate beeinflussen können.

Eine zweite für die Chemie wichtige Frage wurde in Angriff genommen durch Überprüfung der der sog. „Fällungsregel“ zugrunde liegenden Tatsachen. Die bisher durchgeführten Versuche scheinen dafür zu sprechen, daß für kristallisierende Substanzen die Fällungsregel nur Gültigkeit behält, wenn die miteinander gefällten Substanzen ähnliche Kristallgitter haben. Für oberflächenreiche (amorphe oder mikrokristalline) Substanzen spielt offenbar die Ladung des Niederschlags eine ausschlaggebende Rolle. Diese Resultate führen dazu, daß man vermutlich fast beliebig viele Ausnahmen dieser sog. Fällungsregel konstruieren kann.

Die noch immer ungeklärte Frage über den Ursprung der Actiniumreihe wurde im Anschluß an theoretische Überlegungen anderer Forscher einer kritischen Erörterung unterzogen und ein neuer Weg der Entscheidungsmöglichkeit angegeben, dessen experimentelle Durchführung eben begonnen wird.

Durchgeführt wurde noch eine Untersuchung, ob etwa innerhalb der radioaktiven Reihen eine Substanz mit den chemischen Eigenschaften des noch fehlenden Ekacaesiums vorhanden ist. Die Versuche ergaben, daß die Existenz eines solchen Elements äußerst unwahrscheinlich ist, wenigstens soweit es sich um eine Substanz von mehr als 24 Stunden Lebensdauer handelt.

Abteilung HESS: Im Berichtsjahre wurden die Untersuchungen über Cellulose nach verschiedenen Richtungen weitergeführt.

1. Mit Hilfe der polarimetrischen Untersuchung in

Kupferamminlösung wurde eine einheitliche Auffassung über das Wesen der Verschiedenheit einer größeren Anzahl von Cellulosepräparaten gewonnen und hierdurch die frühere Auffassung der Cellulose als eines zur Assoziation neigenden Glucoseanhydrides vertieft. Durch Untersuchung kristallisierter Acetylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Methode von RAOULT-BECKMANN ist diese Auffassung weitgehend bestätigt worden.

2. Das eingehende Studium des acetolytischen Abbaus der Cellulose hat bewiesen, daß die hierbei entstehende Cellobiose ein sekundäres Umlagerungsprodukt ist. Der Cellulose näher als diese steht die Isocellobiose, deren Bedeutung für den acetolytischen Abbau der Cellulose besonders in bezug auf die Bildung der Cellobiose klargestellt wurde. Im Verlaufe dieser Untersuchungen gelang es, die Acetolyse der Cellulose so zu beeinflussen, daß Cellobiose überhaupt nicht mehr auftritt, sondern Isocellobiose, die in Form ihres gut kristallisierenden Octaacetates neben nur sehr geringen Mengen von Glucoseabkömmlingen als alleiniges Reaktionsprodukt dieser Umsetzung hervorgeht. Die Aufklärung der Konstitution der Isocellobiose, mit der sich weitere Untersuchungen befassen, läßt eine Aufklärung des Cellulosemoleküls für die nächste Zeit erhoffen.

3. Andere Untersuchungen befaßten sich mit dem Mercerisierungsvorgang, ferner mit der Trimethylcellulose, wobei die Kristallisationsfähigkeit dieses Äthers festgestellt wurde, und schließlich mit weiteren Abbaumethoden an der Cellulose.

4. Die im Laufe der letzten Jahre auf dem Cellulosegebiet ausgearbeiteten Methoden wurden auf weitere Kohlehydrate der pflanzlichen Zellmembrane übertragen. Es ist beabsichtigt, diese Untersuchungen im kommenden Jahre weiterzuführen.

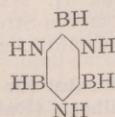
Veröffentlichungen. HESS: Über die Fähigkeit der Cellulose, im festen und gelösten Zustand unabhängig vom Dispersitätsgrad molekular durchzureagieren. Neue Ergebnisse der Celluloseforschung. Über Hydro- und Oxycellulose. Zur Konstitution der Verbindungen von Cellulose mit Metallbasen. Ist die Mercerisation der Cellulose eine chemische Veränderung ihres Grundkörpers? HESS und BAPPERT: Über den Abbau des Cuskhygrins zu Undecan und Undecanol-(6). Synthesen in der Undecanreihe. HESS und GRAU: Neue Umwandlungen von Conhydrin und Methylisopelletierin. HESS und MESSMER: Zur Kenntnis der Auflösung von Cellulose in ammoniakalischer Kupferlösung. HESS, MESSMER und LJUBITSCH: Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten. HESS und SALZMANN: Über Octa-äthyl-cellobiose und ihre Acetolyse im Vergleich mit Cellobiose und Octa-acetyl-cellobiose. HESS und SCHULTZE: Über kristallisierte Acetylcellulosen III. HESS, SCHULTZE und MESSMER: Über kristallisierte Acetylcellulosen II. HESS und WELTZIEN: Über Trimethylcellulose A und ihre Spaltung. WELTZIEN und NAKAMURA: Die Bestimmung des Reduktionsvermögens von Cellulosepräparaten. WELTZIEN und SINGER: Über die Acetolyse der Cellulose (I).

Abteilung STOCK: Die Folgen der im letzten Berichte erwähnten chronischen Quecksilberdampf-Vergiftung fast aller Laboratoriumsinsassen machten sich noch immer in Rückfällen bemerkbar.

Hauptsächliche Gegenstände der Arbeit:

1. Weiterer Ausbau der Borchemie. Erfolgversprechende Versuche zur Strukturaufklärung der Borhydride durch chemische und optische Untersuchung des B_2H_6 . Beim Erhitzen von B_2H_6 , $2 NH_3$ wurde eine merkwürdige, leichtflüchtige, auffallend beständige

Verbindung $B_3N_3H_6$ erhalten. Auf Grund ihrer eingehend untersuchten Eigenschaften kommt ihr die Strukturformel



zu.

2. Studium des Gleichgewichts $2\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$. COCl_2 zerfällt beim Erhitzen nicht nur, wie längst bekannt, in $\text{CO} + \text{Cl}_2$, sondern auch nach vorstehender Gleichung, was bisher übersehen war. Während die thermodynamische Berechnung einen fast vollständigen Zerfall des Phosgens in $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ bei niedrigeren Temperaturen fordert, ergab das Experiment nur eine geringfügige Zersetzung in dieser Richtung. Die Unstimmigkeit bedarf der Klärung und wird weiter untersucht.

3. Darstellung von reinem BCl_3 . Die Beseitigung des im BCl_3 immer vorhandenen SiCl_4 machte ungewöhnliche Schwierigkeiten, die sich nur mit einer besonderen Apparatur zur Rückfluß-Destillation im Hochvakuum überwinden ließen. Das reine BCl_3 wird einerseits zu einer neuen Atomgewichtsbestimmung des Bors, die Herr HÖNIGSCHMID, München, ausführt, andererseits zur Gewinnung von B_2Cl_4 benutzt, das (von den Hydriden abgesehen) die erste Borverbindung mit einer B-B-Bindung ist.

4. Gasdichtebestimmungen mit der magnetischen Schwebewage. Es wurde eine Quarz-Schwebewage mit magnetischer Regelung der Nullstellung konstruiert. Sie erleichtert die genaueste Bestimmung von Gasdichten (durch Vergleichen mit der Dichte eines Gases von genau bekannter Dichte) erheblich gegenüber der bisher gebräuchlichen Wägung. Im Äthylen wurde ein leicht und rein darstellbares Vergleichsgas gefunden, dessen Dichte und Kompressibilität gut bekannt sind. Eine Nachprüfung dieser Konstanten des C_2H_4 durch Vergleichung mit Sauerstoff ist im Gange. Die genaue Bestimmung der Gasdichte des B_2H_6 führte zu einer neuen, mit den letzten anderweitigen Resultaten befriedigend übereinstimmenden Bestimmung des Atomgewichtes des Bors.

Verschiedentlich brachten auswärtige Gäste längere Zeit im hiesigen Laboratorium zu, um die Vakuum-Verfahren und -Apparaturen kennenzulernen, die sich in wissenschaftlichen und industriellen Laboratorien für die genaue Untersuchung flüchtiger Stoffe mehr und mehr einbürgern.

Veröffentlichungen. STOCK, BRANDT und FISCHER: Der Zink-Lichtbogen als Reduktionsmittel. STOCK und POHLAND: Simmetrische Molekulargewichts-Bestimmungen mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel. STOCK und WUSTROW: Die Zersetzung des Kohlenoxychlorides in der Wärme. STOCK, PRAETORIUS und PRIESS: Die Darstellung des Berylliums. STOCK: Fettfreies Quecksilberventil mit porösen Glasplatten. STOCK und RITTER: Gasdichte-Bestimmungen mit der Schwebewage (im Druck). Gemeinsam mit dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie ausgeführte Arbeiten: MARK und POHLAND: Das Gitter des festen Kohlendioxyds. Das Gitter des Ammoniaks. Über die Gitterstruktur des Äthans und des Diborans.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Folgende Mitteilung bezieht sich auf die nach dem letzten Bericht bis Ende Oktober des laufenden Jahres

veröffentlichten oder druckfertig abgeschlossenen Arbeiten.

Nach den mehrjährigen Untersuchungen über das Goldvorkommen im Meerwasser ist jetzt mit der Veröffentlichung dieser Arbeiten begonnen worden. Die erste Veröffentlichung F. HABER und J. JAENICKE (Zeitschr. f. anorg. Chem. **144**, 156) handelt von einem kleinen Teilgegenstand, nämlich von dem Golde, das im Rheinfluß zum Meere hinabgetragen wird. Dem analytischen Gebiet gehören ferner Untersuchungen von J. BOEHM an, die in der Zeitschr. f. anorg. Chem. im Druck sind und die mit Hilfe von Röntgeninterferenzbildern nach DEBYE und SCHERRER, deren Herstellung sorgfältig durchgebildet worden ist, die bisher ungeklärte chemische Natur zahlreicher mikrokristalliner Stoffe ergibt. Im Anschluß daran wird der Aufbau der Gruppe der Eisen- und Tonerdehydrate von F. HABER in dieser Zeitschrift behandelt. Alterungserscheinungen, die auch gelegentlich dieser Arbeiten an amorphen oder sehr feinkristallinen Gebilden durch die Veränderung der Röntgenspektren verfolgt wurden, hat H. DANNENBERG eingehend an anderen Gebilden, nämlich an kolloiden Teilchen des Vanadinpentoxyds und einiger Farbstoffe untersucht, und zwar mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung ihrer Lösungen. Hierüber wird in der Zeitschr. f. physikal. Chem. demnächst berichtet.

Das Studium der Doppelbrechung, sowie auch des Dichroismus an kolloiden Gebilden hat auch in anderen Fällen bemerkenswerte Ergebnisse gezeigt. Unter den verschiedenen in dieser Richtung liegenden Arbeiten ist vor allem die Untersuchung von H. ZOCHER und K. COPER (Über die Erzeugung optischer Aktivität an Silber durch zirkular polarisiertes Licht, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 426) hervorzuheben. Ihnen gelang es, mit zirkular polarisiertem Licht einen Effekt zu verwirklichen, der dem von WEIGERT mit linear polarisiertem Licht gefundenen Effekt der Photodoppelbrechung und des Photodichroismus entsprach. Sie konnten dünne Photochloridschichten durch Belichten mit zirkularem Licht optisch aktiv machen.

Mit dem Aufbau kolloidaler Gebilde befaßt sich eine Untersuchung von H. KAUTSKY und G. HERZBERG „Über Permutoidstrukturen“ (Zeitschr. f. anorg. Chem. **147**, 81). Eine derartige Struktur findet sich bei so verschiedenartigen Stoffen wie der Graphitsäure, den Siliciumoxyhydriden, die aus Calciumsilicid entstehen, und der sich aus einem Biotit bildenden Kieselsäure. Das Auftreten regelmäßiger feiner Schichtungen in kolloiden Lösungen, das schon im vorjährigen Bericht ausführlicher behandelt wurde, hat H. ZOCHER zusammenfassend in einer Arbeit „Über freiwillige Strukturbildung in Solen“ (Zeitschr. f. anorg. Chem. **147**, 91) dargestellt.

Das für die Kolloidchemie so wichtige elektrokinetische ζ -Potential wurde erneut von G. ETTISCH (E. FREUNDLICH und G. ETTISCH, Zeitschr. f. physikal. Chem. **116**, 401) durch Messung von Strömungspotentialen an Glascapillaren untersucht. Die Verschiedenheit dieses Potentials vom thermodynamischen ϵ -Potential, das nach F. HABER und KLEMENSIEWICZ an Glaselektroden gemessen wurde, bestätigte sich wie in früheren Arbeiten.

Die thermodynamischen Grundgleichungen der Adsorption hat F. HABER behandelt (Vortrag bei der Hundertjahrfeier des Franklin-Institutes, Sept. 1924) und dabei die Gleichungen von FREUNDLICH und SZYSZKOWSKI aus der GIBBSschen Grundformel durch Einführung einfacher Näherungsannahmen hergeleitet.

Bei dieser Gelegenheit wird eine neue Grundvorstellung für die Flockung qualitativ gekennzeichnet, nach der dieselbe allein durch elektrische und osmotische Kräfte zustande kommt.

Für die physikalische Chemie steht heute die Frage nach der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und die nach den Elementarreaktionen, die für chemische Vorgänge ausschlaggebend sind, im Mittelpunkt der Aufmerksamkeit. Hierfür liefern eine Reihe von Arbeiten aufschlußreiche Beiträge. So zeigen H. KAUSKY und H. THIELE (Zeitschr. f. anorg. Chem. **144**, 197), daß gewisse chemische Reaktionen, die im allgemeinen nur durch Einwirkung von Licht ausgelöst werden, auch im Dunkeln vor sich gehen, wenn die zur Anregung notwendige Energie vor einer anderen chemischen Reaktion geliefert wird. Elementarreaktionen, die sicher für chemische Vorgänge bedeutungsvoll sind, nämlich die Reaktionen des atomaren Wasserstoffs, hat K. F. BONHOEFFER im Anschluß an seine früheren Untersuchungen weiter verfolgt (Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 521). Es liegt in der Natur der Dinge, daß gerade hierbei Chemilumineszenzen auftreten, über die er in einer Arbeit „Chemilumineszenzen mit aktivem Wasserstoff“ (Zeitschr. f. physikal. Chem. **116**, 391) berichtet. Weitere Lumineszenzerscheinungen chemischer Reaktionen in hochverdünnten Gasen haben H. BEUTLER und M. POLANYI untersucht (Naturwissenschaften **13**, 711). Durch geeignete Leitung der Reaktion gelang es ihnen, außergewöhnlich starke Leuchterscheinungen hervorzurufen. Auch konnten sie bei diesen Versuchen die Geschwindigkeit sehr rasch verlaufender Reaktionen ungefähr abschätzen. Hieran schließen sich einige Betrachtungen über die Theorie der chemischen Reaktion von M. POLANYI und E. WIGNER (Zeitschr. f. Phys. **33**, 429). Ähnliche Reaktionen, aber unter Zusatz indifferenten Gase, wurden im Verfolg früherer Versuche von F. HABER und W. ZISCH von J. FRÄNZ und H. KALLMANN durchgeführt (Naturwissenschaften **13**, 441 und Zeitschr. f. Phys. im Druck). Hierbei wurde besonders die Energieübertragung untersucht, die zur Anregung der Spektrallinien von nicht an der Reaktion beteiligten Atomen führte.

Mit der Wechselwirkung von langsamen Elektronen und Wasserstoffmolekülen befaßt sich eine Untersuchung von H. KALLMANN und M. A. BREDIG (Naturwissenschaften **13**, 802 und Zeitschr. f. Phys. im Druck). In Fortsetzung der früheren im Institut von J. FRANCK angestellten Versuchen wurden nicht nur die Ionisierungsspannungen bestimmt, sondern auch massenspektrographisch die Natur der gebildeten Ionen festgestellt.

Zum Schluß möge über die Arbeiten auf rein physikalischem Gebiet berichtet werden. R. LADENBURG und H. KOPFERMANN haben im Anschluß an frühere Untersuchungen die anomale elektrische Doppelbrechung an der D_2 -Linie gemessen und hieraus die Termerspaltung der p- und s-Terme des Natriums im elektrischen Felde abgeleitet (Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 420). Diese Deutung wird bestätigt durch Versuche über den elektrischen Effekt an der Resonanzstrahlung des Natriums (Ann. d. Phys. im Druck). Ferner hat R. LADENBURG gezeigt, daß neben der gewöhnlichen diamagnetischen Drehung der Polarisationssebene bei paramagnetischen Substanzen infolge verschiedener Einstellung der rotierenden Elektronen im Magnetfeld eine charakteristische „paramagnetische“ Drehung der Polarisationssebene eintritt, die durch ihr Vorzeichen und durch eine spezifische Wellenlänge und Temperatur-

abhängigkeit ausgezeichnet ist (Zeitschr. f. Phys. im Druck).

H. KALLMANN und H. MARK untersuchten die Eigenschaften der Compton-Streuung, über die sie in diesem Heft ausführlicher berichten.

Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr).

Unter den rein wissenschaftlichen Arbeiten des Instituts nahmen in früheren Jahren die Untersuchungen einen hervorragenden Platz ein, welche dazu dienen sollten, über die Entstehung und chemische Konstitution der Kohle Aufklärung zu bringen. Experimentell ist im Institut auf diesem Gebiete im letzten Jahre nicht gearbeitet worden, dagegen wurde eine Zusammenstellung unserer Ergebnisse mit denen anderer, insbesondere amerikanischer Forscher, unter dem Titel „Neuere Forschungen zur Entstehung der Kohlen“ durch den Direktor des Instituts veranstaltet und auf der Tagung der Deutschen Geologischen Gesellschaft in Münster vorgetragen. Als Ergebnis kann gesagt werden, daß die Richtigkeit unserer Ansicht, daß die Kohlen im wesentlichen aus dem pflanzlichen Lignin entstanden sind, während die Cellulose auf biologischem Wege verschwand, an Sicherheit erheblich gewonnen hat. Der Vortrag wird voraussichtlich in den Naturwissenschaften erscheinen.

Die Umwandlung der Kohle in Öle ist das zweite Hauptforschungsgebiet unseres Instituts. Eine Zusammenstellung des bisher auf diesem Gebiete Erreichten gibt das vom Direktor herausgegebene Buch „Die Umwandlung der Kohle in Öle“, Verlag Borntraeger, Berlin, bzw. dessen englische Übersetzung „The Conversion of Coal into Oils“, Verlag Ernest Benn Ltd., London.

Die einfachste Methode zur Herstellung von Ölen aus Kohle besteht in der trockenen Destillation. Für die dabei sich abspielenden Vorgänge ist die Kenntnis des Bitumens, sein Einfluß auf die Ölausbeute und Beschaffenheit und auf den physikalischen Zustand des Verkokungsrückstandes, des Halbkokes bzw. des Kokes, von wesentlicher Bedeutung.

In dieses Gebiet gehört eine Untersuchung, die HANS TROPSCH und PAUL DILTHEY im hiesigen Institut „Über das Bitumen der rheinischen Braunkohle“ ausgeführt haben. Sie zeigen dabei, daß das Bitumen der rheinischen Braunkohle ähnlich wie dasjenige der mitteldeutschen Braunkohle Carbocerinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und Montansäure $C_{29}H_{56}O_2$ im Verhältnis 1 : 1 enthält. An höheren Alkoholen wurde darin Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ und ein bisher noch unbekannter Alkohol $C_{32}H_{66}O$ bzw. $C_{32}H_{64}O$ im Verhältnis 1 : 5 ermittelt. Es ist interessant, daß ebenso wie TROPSCH auch für das Bitumen der mitteldeutschen Braunkohle festgestellt hatte, auch hier wir nur Säuren mit einer ungeraden Kohlenstoffzahl haben. Es wäre vermutlich verfehlt, hieraus den Schluß zu ziehen, daß etwa die für die Braunkohlenbildung in Betracht kommende Pflanzenwelt in ihren Fetten und Wachsen fast ausschließlich solche Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl enthalten hätte. Vielmehr dürfte die Sache so sein, daß die biologisch leichter zerstörbaren Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl verschwunden sind, so daß die Kohlen sich ganz allgemein aus Abkömmlingen derjenigen Pflanzenbestandteile zusammensetzen, welche die biologisch resistenteren sind. So stammt der Humusanteil der Kohlen von dem geologisch resistenteren Lignin und der Bitumenanteil enthält die biologisch resistenteren Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl.

Dem Steinkohlenbitumen ist eine Untersuchung gewidmet mit dem Titel „Die Bestandteile des Steinkohlenbitumens und die Rolle der einzelnen für das Backen und Blähen der Steinkohlen“ (von FRANZ FISCHER, HANS BROCHE und JOSEPH STRAUCH). Diese Untersuchung hat Aufschluß darüber gegeben, daß das Steinkohlenbitumen sich nicht nur mit Benzol bei 270° unter Druck extrahieren läßt, sondern daß man es mit Petroläther in 2 Bestandteile zerlegen kann, nämlich einen in Petroläther löslichen öligen Bestandteil, Ölbitumen, und einen darin unlöslichen festen Bestandteil, das Festbitumen. Das Ölbitumen hat sich als die wesentliche Ursache der Backfähigkeit der Kohle, also der Fähigkeit durch Zusammenbacken beim Verkoken feste Koksstücke zu liefern, erwiesen. Das Festbitumen im Gegensatz dazu hat sich als Ursache der Aufblähung der Kohlen beim Verkoken herausgestellt.

„Über die Ermittlung der Urteerausbeute im Aluminiumschwelapparat“ (von HANS BROCHE) lautet der Titel einer Untersuchung, die sich auf die genaueste Ermittlung der maximalen Urteermenge bezieht, welche aus einer Kohle gewonnen werden kann.

„Über die vom Halbkoks bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen flüchtigen Bestandteile“ (von HANS TROPSCHE und EGBERT DITTRICH). Diese Arbeit füllt eine längst fühlbar gewesene Lücke aus, indem sie feststellt, welche Gase entwickelt werden, wenn bei niedriger Temperatur gewonnener Halbkoks nachträglich auf höhere Temperatur erhitzt wird, oder mit anderen Worten, in welche Produkte sich die sog. flüchtigen Bestandteile des Halbkokes beim höheren Erhitzen derselben verwandeln. Das Gas bestand seiner Volumenzusammensetzung nach zum größten Teil aus Wasserstoff. An gesättigten Kohlenwasserstoffen war bei Atmosphärendruck hauptsächlich Methan vorhanden. Das Wasser bildete bei der Entgasung im Vakuum etwa $\frac{1}{3}$ der flüchtigen Zersetzungsprodukte.

„Über das Treiben der Steinkohlen beim Verkoken“ berichtet eine Untersuchung von WALTER KRÖNIG, bei der der Einfluß der Anheizgeschwindigkeit, der Korngröße und der Vorpressung klargelegt wird.

„Über die Hydrierung von Kohlen, insbesondere von Braunkohlenhalbkoks nach BERGIUS“ (von FRANZ FISCHER und WILHELM FREY). Unter den Untersuchungen, welche die Ölgewinnung aus Kohle nicht nur durch Anwendung von Wärme, sondern durch chemische Einwirkungen betreffen, erheischt zur Zeit die Hydrierung von Kohlen mit Wasserstoff unter Druck nach BERGIUS besonderes Interesse. Es schien uns von Bedeutung, Klarheit darüber zu schaffen, welchen Anteil der Humusbestandteil der Kohlen bzw. der Halbkoks an der Ölbildung nach BERGIUS hat. Um den verschleiernenden Einfluß der Bitumenzersetzung auszuschalten, wurde Braunkohle erst bei 460° destilliert, bis sie die Fähigkeit, Teer abzugeben, völlig verloren hatte. Der dabei gewonnene Halbkoks wurde nun nach BERGIUS ebenfalls bei 460° hydriert. Dabei wurden 30–40% vom Gewicht des angewandten Halbkokes an destillierbarem Öl gewonnen. Dieses Öl war jedoch nicht, wie wir vermutet hatten, ein erdölartiges Produkt, sondern gehört mehr in die Klasse der Teere, denn es enthielt Pech und bestand zu etwa $\frac{1}{5}$ aus phenolartigen Bestandteilen. Abgesehen von dem praktischen Wert für die Beurteilung der durch die Hydrierung nach BERGIUS aus der Kohle erhaltenen Öle, hat dieses Ergebnis noch eine wissenschaftliche Bedeutung, nämlich zu zeigen, daß der im Halbkoks noch vorhandene chemisch gebundene Sauerstoff bei der Hydrierung als Phenolsauerstoff auftritt und

nicht etwa im wesentlichen als Wasser, wie von anderer Seite vermutet worden war.

Seit einigen Jahren beschäftigt uns schon die Reduktion und Hydrierung des Kohlenoxyds, die bisher ihren Ausdruck in unseren Veröffentlichungen über das durch katalytische Druckhydrierung hergestellte Synthol gefunden hat.

„Über die Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan an verschiedenen Metallen“ (von FRANZ FISCHER, HANS TROPSCHE und PAUL DILTHEY) ist der Titel einer Untersuchung, die das Ergebnis hatte, daß sich tatsächlich sehr viel mehr Metalle zur katalytischen Methanherstellung eignen, als man bisher geglaubt hatte, darunter sämtliche Metalle der Platingruppe. Als bester Katalysator erwies sich das Ruthenium, das den großen Vorteil besitzt, nach etwaiger Vergiftung durch Schwefelverbindungen mittels einer Art von Abrösten wieder regeneriert werden zu können.

„Über die Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffgemische unter besonderer Berücksichtigung der Olefine“ berichten HANS TROPSCHE und EGBERT DITTRICH. Die Untersuchungsmethode, die auf früheren Arbeiten von ALFRED STOCK aufbaut, gab genaueren Aufschluß über die Zusammensetzung von Gemischen gasförmiger Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe, insbesondere hinsichtlich der in ihnen enthaltenen Homologen. In vielen, insbesondere technischen Analysen hat man bisher immer nur Methan und Äthylen angegeben, ohne sich darum zu kümmern, ob nicht vielleicht höhere Homologe dieser Kohlenwasserstoffe vorhanden seien.

„Methanol und Synthol aus Kohlenoxyd als Motorbetriebsstoff“ (von FRANZ FISCHER). Unter diesem Titel wird die Eignung dieser verschiedenen Produkte als Motorbetriebsstoffe im Vergleich mit Benzin und Benzol besprochen und auf die Nachteile des Methanols hingewiesen. Außerdem wird die Priorität bezüglich der Veröffentlichungen über synthetische Alkohole in diesem Aufsatz von unserem Institut beansprucht.

Neben verwandten Arbeiten wurde die Hochdruckkatalyse zur Darstellung von Synthol weiter ausgebildet. Über die dabei erzielten Ergebnisse wird später berichtet werden.

Für rein industrielle Zwecke wurde eine Untersuchung zur Herstellung eines brauchbaren Hüttenkokes durch Mischen von Kohlen verschiedener Beschaffenheit durchgeführt, und zwar für einen größeren Industriekonzern. Es hat sich dabei ergeben, daß für die dort bei dem Konzern in Frage kommenden Kohlen es zweckmäßig war, nicht nur zwei, sondern drei verschiedene seiner Kohlenarten sorgfältig zu mischen und dann möglichst rasch zu verkoken.

Schließlich sei unter den Veröffentlichungen des Instituts noch der druckfertig vorliegende Bericht des Direktors über seine in diesem Frühjahr mit Mitteln des Instituts und der Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführte Amerika-reise erwähnt. Der Bericht umfaßt Beobachtungen wissenschaftlicher und technischer Art und wird in Band 8 der „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“ aufgenommen werden.

Schlesisches Kohlenforschungsinstitut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, begründet von der Fritz von Friedländer-Fuld-Stiftung, Breslau.

Das Schlesische Kohlenforschungsinstitut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zu Breslau hat im verflossenen Berichtsjahre seine Anlagen wesentlich ergänzt. Trotz der schweren wirtschaftlichen Krisis, welche auch die

schlesische Montanindustrie zu überstehen hatte, haben die 3 Kohlsyndikate in Gleiwitz, Kattowitz und Waldenburg dem Institute in großzügiger Weise die Mittel dazu gewährt, um die ihm besonders fehlenden Baulichkeiten und Anlagen nebst Apparaten zu beschaffen. Bau und Einrichtung haben sich über das ganze verfllossene Jahr erstreckt. Nach ihrer Vollendung verfügt nun auch der Osten über eine seinen Wünschen entsprechende Forschungsstätte. Um dieses Ziel zu erreichen, mußten allerdings die Ausgaben für die Ergänzung der Institutsbibliothek in bescheidenen Grenzen bleiben, auch war es noch nicht möglich (da weder Reich noch Preußen dem Institute irgendeine Beihilfe zahlten), soviel wissenschaftliche Kräfte einzusetzen, wie die neuen Laboratoriumsräume und die geräumige Versuchshalle es gestatten. Auf das Ausfüllen dieser Lücken wird künftig hinarbeiten sein, da im Institute Probleme ihre Bearbeitung fanden, die auch bei den staatlichen Instanzen einem regen Interesse begegnen.

Im Mittelpunkt der vom Institut bearbeiteten Fragen stand das für Schlesien besonders wichtige Staubproblem. Es galt, die gewaltige Masse Steinkohlenstaub, welche in den schlesischen Gruben dauernd anfällt, einer möglichst günstigen Verwertung zuzuführen. Dies wurde einmal auf apparativem Wege erstrebt, wobei als Ziel der Arbeit das Brikettieren von Steinkohlenstaub ohne Bindemittel — zumal ohne Pech — gesetzt war. Diese Aufgabe haben die Arbeiten im Institute gelöst, so daß die Versuche für das Laboratorium abgeschlossen sind. Das bisherige Ergebnis gestattet die Hoffnung, daß unser Prozeß auch die Feuerprobe des Großversuches bestehen wird. Nur ist es uns in der wirtschaftlich so besonders schwierigen Zeit, welche wir durchleben, noch nicht gelungen, die nicht unerheblichen Mittel für die Konstruktion, Ausführung und Inbetriebnahme einer technischen Apparatur zu beschaffen. Seit Jahresfrist wird in dieser Sache schon von uns verhandelt, so daß leider viel kostbare Zeit verlorengegangen ist.

Selbstverständlich haben wir auch Studien im Kokerei- und Schwelprozesse in den Dienst der Staubfrage gestellt und sind dabei zu erfreulichen Resultaten gelangt. Doch harren auch diese Dinge der Übertragung ins Großtechnische, weil für sie das gleiche gilt, was soeben beim Brikettieren gesagt wurde.

Besonders eingehend ist von uns die Frage studiert worden, inwieweit schlesischer Steinkohlenstaub sich für die Überführung in ölige Produkte eignet. Zu diesem Zwecke haben wir nach der bekannten Methode von Dr. FRIEDRICH BERGIUS in Rheinau-Heidelberg gearbeitet. Um zumal der uns befreundeten Industrie ein völlig unparteiisches Urteil über den BERGIUS-Prozeß abgeben zu können, haben wir unter strenger eigener Kontrolle die einzelnen Phasen des Verfahrens studiert. Dadurch kamen wir in die Lage, unseren Interessentenkreis kritisch beraten zu können. Diese Arbeiten haben unser Institut in einem sehr weitgehenden Ausmaße beschäftigt. Da aber dieses wichtige und technisch wie wissenschaftlich hohe Anforderungen stellende Problem immer neue Aufgaben mit sich bringt, so befassen wir uns mit diesen Dingen, besonders auch mit der Schmierölfrage, zur Zeit noch immer und werden auch noch viel damit zu tun haben. Wir halten den BERGIUS-Prozeß auch darum, weil er uns noch sehr entwicklungsfähig erscheint, für so wertvoll, daß wir den Bau einer großtechnischen Versuchsanlage in Niederschlesien empfohlen haben. In diesem Revier sind unseres Erachtens viele persönlichen und sachlichen Vorbedingungen für ein gutes Gelingen eines solchen Versuches gegeben,

wenn Reich oder Staat sich der aussichtsvollen Sache annehmen.

Auf technische Ziele gerichtet waren auch die Versuche, unter Ausnützung von Polymerisations-, Kondensations- und Oxydationsvorgängen Rohöle zu raffinieren. Diese nach günstigen Laboratoriumsarbeiten auf einer uns befreundeten Grube bereits in mehr technischer Weise durchgeführten Versuche werden sicher weitere Förderung erfahren, nachdem in unserem Neubau eine geeignete Apparatur aufgestellt worden ist, welche die Abrundung und Vollendung der Versuchsreihen gestattet.

Das schon viel erörterte Urteerproblem ist von uns zumal in seinem phenolischen Anteile systematisch studiert worden, jedoch kann bisher von einer befriedigenden Lösung nicht gesprochen werden. Bei der Bedeutung, die es trotz vieler ablehnender Urteile immer noch erlangen kann, werden wir uns dieses Studium weiter angelegen sein lassen.

In erfreulicher Weise hat sich der Verkehr zwischen den verantwortlichen Leitern der schlesischen Montanindustrie und unserem Institute entwickelt. Vielfach wurde unser fachliches Urteil eingeholt, und es verging selten eine längere Zeit ohne empfangene oder abgestattete Besuche. Auch die Behörden haben uns des öfteren in volkswirtschaftlich wichtigen Fragen als Experten herangezogen.

Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.

Im Berichtsjahre nahmen die Arbeiten des Instituts im Vergleich zu den Vorjahren eine wesentlich ruhigere Entwicklung, wenn auch die ungünstige Gestaltung der allgemeinen Wirtschaftslage vornehmlich während der letzten Monate zur äußersten Sparsamkeit bei der Verwendung der verfügbaren Mittel zwingt. Die während der Ruhrbesetzung stark verminderte Belegschaft konnte im großen und ganzen auf den früheren Stand wieder aufgefüllt werden, insbesondere ist eine Zunahme der wissenschaftlichen Mitarbeiter zu vermerken.

Die Vervollständigung der apparativen und maschinellen Einrichtungen der einzelnen Abteilungen konnte im Rahmen der Etatsmittel nur in bescheidenem Umfange gefördert werden. Immerhin war es möglich, die dringendsten Lücken auszufüllen, wobei in erster Linie eine Verbesserung der Schmelz- und Glüheinrichtungen der metallurgischen Abteilung und die Beschaffung einiger Spezialapparaturen für die physikalische und chemische Abteilung und für die Erzaufbereitung zu nennen sind. Darüber hinaus wurde in der Werkstatt des Instituts eine Reihe von Apparaten eigener Konstruktion für die besonderen Zwecke von laufenden Arbeiten gebaut.

In der Abteilung für mechanische Materialprüfung haben die dem kritischen Studium der bekannten Prüfverfahren und die der Entwicklung neuer Prüfverfahren gewidmeten Arbeiten eine wesentliche Förderung erfahren; von diesen sind in erster Linie eine vergleichende Untersuchung über den Zug- und Druckversuch, eine kritische Untersuchung über den Herbert-Pendelhärteprüfer und eine Versuchsreihe zur Ermittlung des Kraftverlaufs bei der Schlagprüfung zu nennen, von der weitere Einblicke in das Wesen der Kerbschlagprobe erwartet werden. Die Arbeiten zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Stahles und deren Beeinflussung durch die Vorbehandlung des Werkstoffes wurden weitergeführt und zielen nunmehr auf die praktische Nutzenanwendung der gewonnenen Erkenntnisse hin. Neben einer Unter-

suchung über Kettenwerkstoff, von dem in manchen Betrieben auch bei strenger Kälte eine große Sicherheit gefordert werden muß, ist eine umfangreiche Untersuchungsreihe über die Eigenschaften von legierten und unlegierten Kesselblechmaterialien bis zu den Betriebstemperaturen der Hochdruckkessel in Verbindung mit einer Untersuchung über die gefährlichen Erscheinungen des Alterns und der Blaubrüchigkeit der verschiedenen Werkstoffe in Angriff genommen. Ebenfalls der Frage der Betriebssicherheit von Dampfkesseln dienen Bestimmungen der Formänderungen und der aus denselben zu errechnenden Spannungsverteilung in gewölbten Kesselböden verschiedener Ausbildungsform bei Drucken bis über die höchsten im Betrieb erreichten hinaus. Die Eigenschaftsänderungen der Metalle bei weitgehender Kaltverformung sind Gegenstand eingehender Untersuchungen geblieben, die theoretische Aufschlüsse und praktische Folgerungen hinsichtlich der Verformung der metallischen Werkstoffe bringen sollen.

Diese Arbeiten stehen im engen Zusammenhang mit Arbeiten des Röntgenlaboratoriums der *physikalischen Abteilung* über die durch plastische Verformung hervorgerufenen Strukturänderungen der Metalle. Das thermische Laboratorium hat im Rahmen der in ihm bereits seit längerer Zeit verfolgten Arbeitsrichtung über Fragen der Konstitution des technischen Eisens neue Beiträge zu dem Problem der Allotropie des Eisens geliefert. Andere Arbeiten beschäftigen sich in diesem Zusammenhang mit der Konstitution der Mischkristalle in Zweistoffsystemen des Eisens mit den technisch wichtigen Legierungszusätzen. Im optisch-pyrometrischen Laboratorium werden weitere Grundlagen für die Temperaturmessung mittels Wärmestrahlung gesammelt. Durch Einrichtung eines besonderen Laboratoriums zur Bestimmung der thermischen Konstanten, insbesondere der spezifischen Wärme der wichtigsten bei den metallurgischen Prozessen in Frage kommenden Stoffe ist beabsichtigt, an der Ausfüllung einer bei metallurgischen Berechnungen in der Praxis sehr störend empfundenen Lücke mitzuarbeiten.

In der *metallographischen Abteilung* ist neben den zahlreichen kleineren Gefügeuntersuchungen für andere Abteilungen eine planmäßige Untersuchung über den Einfluß des Gefüges auf die Härtebarkeit des Stahles abgeschlossen worden.

In der *metallurgischen Abteilung* wird das Problem der Schwindung von Gußeisen und Stahlguß weiter verfolgt. Die Zerfallsbedingungen des Eisencarbid, die für den Temperprozeß, ferner für die beim Gußeisen bei höherer Temperatur beobachteten Wachstumserscheinungen bestimmend sind, werden eingehend studiert. Neben anderen metallurgischen Fragen wird besondere Aufmerksamkeit der für die Erzeugung hochwertiger Gußeisensorten bedeutsamen Frage der Reinigung des geschmolzenen Eisens geschenkt.

Die Arbeitskräfte der *chemischen Abteilung* wurden in überwiegendem Maße durch die analytischen Untersuchungen, die im Rahmen der in den anderen Abteilungen laufenden Arbeiten notwendig waren, in Anspruch genommen. In bescheidenem Maße konnten systematische Untersuchungen zur Weiterentwicklung der bekannten, aber noch nicht befriedigenden Verfahren der Rückstandsanalyse, insbesondere der Bestimmung der Kieselsäure neben Silicium im Stahl und Gußeisen, ferner zur Nachprüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens der elektrometrischen Titration für die Stahlanalyse aufgenommen werden. Von der Verfolgung der Diffusionserscheinungen des bei der Säureauflösung oder bei der Elektrolyse sich bildenden Wasserstoffs im

weichen Flußeisen werden Aufschlüsse über die Ursachen der bei Feinblechen vielfach äußerst störenden Erscheinungen der Beizblasenbildung und Mittel zu ihrer systematischen Verhütung erwartet.

Der im Vorjahre durchgeführte Ausbau der Versuchseinrichtungen der *Erzaufbereitungsabteilung* gestattet, tieferen Einblick in die Aufbereitungsmöglichkeiten der untersuchten deutschen Eisenerze zu gewinnen. Insbesondere wurde der Nachweis erbracht, daß bei gewissen Erztypen der großen Lagerstätten des Salzgitterer Höhenzuges durch reduzierende Röstung mit nachfolgender Magnetscheidung wesentlich reichere Konzentrate erzielt werden können, als bei naßmechanischer Aufbereitung. Die Untersuchung der Anreicherungs-möglichkeiten für die verschiedenen Erztypen dieser Lagerstätte werden weiter fortgesetzt. Im Anschluß an mikroskopische und mineralogische Untersuchungen von mulmigen Eisen-Manganerzen erfolgreich durchgeführte Anreicherungsversuche sollen nunmehr mit größeren Mengen nachgeprüft werden. Theoretische Studien beschäftigten sich mit der Ermittlung des Aufbereitungserfolges und dem systematischen Ausbau der Trennungsmethoden.

Im Juli 1925 war die Drucklegung des 6. Bandes der „Mitteilungen“ beendet, der folgende 8 Arbeiten enthält: FRANZ WEVER und PAUL RÜTTEN, Zur Kenntnis des Mischkristalles γ -Eisen-Kohlenstoff; HERMANN SCHMIDT, Über die Grundzüge der Farbpyrometrie; WALTER LUYKEN, Über den Wirkungsgrad eines Anreicherungs-vorganges; FRIEDRICH KÖRBER und ANTON POMP, Festigkeitseigenschaften von Stahlguß bei erhöhter Temperatur; FRIEDRICH KÖRBER und ANTON POMP, Einfluß der Vorbehandlung auf die Kerbzähigkeit des Flußeisens in der Kälte und Wärme; PETER BARDENHEUER und CARL EBBEFELD, Beitrag zur Analyse des Schwindungsvorganges von weißem und grauem Gußeisen; HERMANN SCHMIDT, Zur Spektralpyrometrie glühender Körper; FRIEDRICH WILHELM DUESING, Unterlagen für die Wärmebehandlung einiger handelsüblicher Sonderstähle.

Vom 7. Bande der „Mitteilungen“ liegen bisher 9 Abhandlungen als Einzelleistungen vor, die sich mit der Flockenbildung im Chrom-Nickelstahl, mit den Ergebnissen der Aufbereitungsversuche, dem Einfluß der Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften des Stahles, mit Beiträgen zur Kenntnis der binären Zustandsdiagramme Eisen-Silicium und Eisen-Zinn, mit der Aufstellung von Fluchtlinientafeln zur Wärmestrahlung, mit dem Kraftverlauf bei der Schlagprüfung und schließlich mit den mechanischen Eigenschaften von Dynamo- und Transformatorenwerkstoffen in der Wärme befassen.

Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.

Das vergangene Geschäftsjahr war mit reger Arbeit ausgefüllt. Die Röntgenabteilung ist nunmehr völlig ausgebaut. Die metallographische Abteilung wurde durch Einstellung wissenschaftlicher Hilfskräfte erweitert.

A. Bis jetzt abgeschlossene Arbeiten.

1. „Neuaufstellung des Härte-diagramms der Kupfer-Zinnlegierungen.“ Die Härtekurve lehnt sich eng an das vor einigen Jahren im Materialprüfungsamt durchgearbeitete Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinnlegierungen an. Der die Härte der Bronzen bedingende Gefügebestandteil ist das Eutektoid $\alpha + \delta$ (δ entspricht der chemischen Verbindung Cu_4Sn). O. BAUER und O. VOLLENBRUCK,

Zeitschr. f. Metallkunde 1924, S. 427. Referat: Mitt. 42, Heft 3—4. 1924.

2. „Temperaturgrenzen der Bildsamkeit von Bronzen mit 20% Zinn.“ Die Temperaturgrenzen der günstigsten Verarbeitbarkeit liegen zwischen 587 und 798° C. Unterhalb 520° C ist die Bronze nicht mehr bildsam, oberhalb 798° tritt sie in das Gebiet des halbfüssigen Zustandes und zerfällt bei kleinster Formänderung. O. BAUER und O. VOLLENBRUCK, Zeitschr. f. Metallkunde 1925, S. 60. Referat: Mitt. 42, Heft 7 u. 8. 1924.

3. „Die Wirkung verschiedener Desoxydationsmittel auf festes kupferoxydulhaltiges Kupfer.“ Untersucht wurde die Einwirkung von Mg, Al, Zn und Sn. Die Desoxydation schreitet nach Maßgabe der Diffusion der Metalle in das Kupfer schichtenweise weiter. Die gebildeten Oxydationsprodukte füllen den ursprünglich vom Kupferoxydul eingenommenen Raum völlig aus. O. BAUER und H. ARNDT. (Noch nicht veröffentlicht.)

4. „Festigkeitsuntersuchungen an geglühten Kupferdrähten“ zeigten, daß die Festigkeit von Kupfer nicht nur von der Höhe und Dauer der Glüh Temperatur, sondern auch von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist. Schnell erhitzte Proben zeigten durchweg niedrigere Festigkeit als langsam erhitzte, obwohl diese den wirksamen Glüh Temperaturen erheblich länger ausgesetzt waren. G. SACHS, Mitt. 42, Heft 5 u. 6. 1924.

5. Eine Untersuchung über die „Härtung von Metallen und Legierungen“ bestätigte die schon von LUDWIK ausgesprochene Anschauung, daß jede Härtung auf Gleitflächenverkrümmungen infolge innerer elastischer Spannungen oder Gitterstörungen beruht. Anlassen auf höhere Temperaturen bewirkt Ausgleich der inneren Spannungen und damit Härteminderung. G. SACHS, Zeitschr. f. Metallkunde 17, S. 85/96. 1925. Referat: Mitt. 42, Heft 5 u. 6. 1924.

6. In einer „Analyse des Zerreiβversuchs“ wurden in exakter Weise die Umstände erörtert, die die Kennziffern des Zerreiβversuchs, insbesondere die Dehnung, beeinflussen. Die Höchstlast ist aus dem Spannungs-Querschnittsschaubild berechenbar. Kleine Querschnittsschwächungen setzen die Dehnung stark herab unter Bildung verfrühter Einschnürungen. G. SACHS, Ber. Werkstoffausschuß V. D. Eisenhüttenleute Nr. 58 (1925). Referat: Mitt. 42, Heft 3 u. 4. 1924.

7. „Festigkeitseigenschaften von Silbermischkristallen.“ Durch mischkristallbildende Zusätze zu Silber wird in den meisten Fällen der Verformungswiderstand, z. B. die Härte und Festigkeit, erhöht; in einigen wenigen Fällen, wie durch Cd und Zn, ist eine Veränderung jedoch kaum nachweisbar. Umgekehrt wie die Härte verhält sich die Bruchquerschnittsverminderung beim Zugversuch, also das Formänderungsvermögen. Die Dehnung geht in den meisten Fällen mit steigenden Zusätzen erst durch ein Minimum und dann durch ein Maximum. F. SAEFTEL und G. SACHS, Zeitschr. f. Metallkunde 17, S. 155/61, 258/64, 294/98. 1925; Referat: Mitt. 42, Heft 5 u. 6. 1924.

8. Durch „Festigkeitsuntersuchungen an Zink“ bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte die Ursache des widerspruchsvollen Verhaltens von Zink unter verschiedenen Verhältnissen geklärt werden. So ist der Einfluß der Versuchsdauer auf Zerreiβversuche bei gewöhnlicher Temperatur viel größer bei gewalztem Zink als bei geglühtem, und bei niedrigen Temperaturen, wo Zink in gegossenem Zustande spröde ist, ein anderer als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt. G. SACHS, Zeitschr. f. Metallkunde 17,

S. 187/93. 1925. Referat: Mitt. 42, Heft 7 u. 8. 1924.

9. „Über die Auslösung innerer Spannungen durch Glühen.“ Es wurde an tordierten Kupferstäben beobachtet, daß beim Erhitzen bis zu etwa 600° kaltverformtes Material bleibende Formänderungen erleidet. M. POLANYI und G. SACHS, Zeitschr. f. Metallkunde 17, S. 227/28. 1925. Referat: Mitt. 42, Heft 7, 8. 1924.

10. Eine Untersuchung „Über elastische Hysterese und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkrystallen“ zeigte, daß im Gegensatz zur herrschenden Anschauung Verformungen auch im Krystall elastische Nachwirkung und elastische Hysterese hervorrufen. Die damit verbundenen inneren Spannungen lassen sich durch Ablösen der Oberflächenschichten nachweisen. Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt. M. POLANYI und G. SACHS, Zeitschr. f. Physik 33, S. 692/705. 1925. Referat: Mitt. 42, Heft 7, 8. 1924.

11. Durch „Wechselseitige Druckbeanspruchung von Aluminiumwürfeln“, d. h. durch abwechselndes Stauchen in drei zueinander senkrechten Richtungen, ließ sich der Stoff unter Erhaltung seiner Gestalt verfestigen. Die Krystallteile richten sich hierbei zu einer Deformationstextur ein, die mit der Anordnung der Krystallteile in einem auf gewöhnliche Weise gestauchten Würfel in naher Beziehung steht. Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt. G. SACHS und E. SCHIEBOLD, Zeitschr. d. V. D. Ing. 69 (1925), im Druck.

12. In einer Untersuchung „Über die Krystalllagen in deformierten Metallkrystallen und Krystallhaufwerken“ wurde die Orientierungsänderung der Teile von Krystallen und Krystallhaufwerken durch Zug, Druck, Torsion, Ziehen und Walzen, also die Einrichtung zu Deformationstexturen, verfolgt. Die Anordnungen bei verschiedenen Verformungsvorgängen lassen sich aus dem Verhalten zerrissener Aluminiumkrystalle verstehen. Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt. G. SACHS und E. SCHIEBOLD, Naturwissenschaften 13 (1925), im Druck.

13. Die „makroskopische Untersuchung des Verhaltens von Aluminiumgußblöckchen mit verschiedenartig geformten und gelagerten Krystallen beim Kaltwalzen“, ergänzt durch mikroskopische und röntgenographische Beobachtungen sowie durch Festigkeitsversuche ergab, daß die Größe und Anordnung der Krystalle sowie ihre Lage zu den Hauptrichtungen der beanspruchenden Kräfte in hohem Maße das Verhalten der Krystalle unter dem Zwang der maschinellen Bearbeitung beeinflussen. Der Kampf der einzelnen Individuen führt zu verschiedenen starken inneren Verspannungen, welche im Verein mit der innigeren Verzahnung benachbarter Krystallteile gegenüber dem Gußzustande den erweiterten Begriff der „Walztextur“ bilden. E. SEIDL und E. SCHIEBOLD, Zeitschr. f. Metallkunde 17, 1925, Mitt. 42, Heft 7, 8. 1924.

14. „Rekrystallisation und Entfestigung im Röntgenbild.“ Das Röntgenbild von gezogenem, bei verschiedenen Temperaturen geglühtem Aluminiumdraht veränderte sich erst von 200° ab, während die Festigkeit schon von 100° an abfiel. G. SACHS und E. SCHIEBOLD, Zeitschr. f. Metallkunde 17 (1925), im Druck.

15. Über den Aufbau der Krystalle und ihre chemische Konstitution wurde eine erschöpfende Diskussion der „Symmetrieverhältnisse im homogenen Diskontinuum“ angestellt und ein vollständiges Tabellenwerk ausgearbeitet, welches gestattet, alle möglichen Krystallbautypen abzulesen sowie dem Krystall-

gitter alle Atomgruppen zu entnehmen, welche im dynamischen Sinne als Bausteine des Krystalls aufgefaßt werden können. Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt. K. WEISSENBERG, Zeitschr. f. Kristallographie 62, Heft 1/2. 1925. Referat: 1. Mitt. 42, Heft 7, 8. 1924.

Die hier erwähnten Arbeiten finden sich in mehreren Zeitschriften verstreut. Es ist beabsichtigt, sie in Sammelbänden zusammenzufassen, um sie dadurch den Mitgliedern leichter zugänglich zu machen.

B. Zum Teil abgeschlossene Arbeiten.

1. Im Gange befindliche „Torsionsversuche“ an Aluminiumkrystallen und -krystallhaufwerken“ haben bereits einige bemerkenswerte Schlüsse auf das Wesen der Ermüdung und auf die Natur von Korngrenzen zugelassen.

2. Versuche zur „Herstellung von Kupferkrystallen“ haben ergeben, daß nach 0,2–1% Dehnung Kupfer von 850–750° C ab rekrystallisiert. Die Versuchstäbchen wachsen hierbei zum Teil zu einheitlichen Krystallen aus, die von Zwillingsstreifen unter annähernd 45° Neigung zur Längsachse durchsetzt sind.

3. „Gleichrichtung von Aluminiumkrystallen.“ Die Auswertung der Röntgenbilder von Aluminiumkrystallen, die nach dem Rekrystallisationsverfahren hergestellt sind, hat gezeigt, daß mit der Längsachse häufig die kristallographische [110]-Richtung nahezu zusammenfällt.

4. „Gefüge- und Spannungsuntersuchungen in polarisiertem Licht“ haben an scharf geätzten Aluminiumschliffen lebhafte Polarisationseffekte aufgedeckt, die von der Orientierung der Krystalle zur Schliffoberfläche abhängen.

5. „Rekrystallisationsversuche mit Steinsalzkrystallen.“ Die Warmreckung von Steinsalzkrystallen ist von einer gleichzeitigen Rekrystallisation in den stärkst verformten Teilen begleitet. Die Rekrystallisation schreitet bei nachträglichem Glühen schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (ca. 500°) fort und ist mit beträchtlicher Kornvergrößerung verbunden. Die Untersuchung des Deformations- und Rekrystallisationsvorganges mit Röntgenstrahlen ergibt eine weitgehende Analogie im Verhalten eines ausgeprägten Ionengitters mit den Metallgittern.

6. Eine Untersuchung über die „Gesetzmäßigkeit beim Krystallwachstum“ hat gelehrt, daß eine Bevorzugung gewisser kristallographischer Richtungen beim Krystallwachstum nach statistischen Gesetzen erfolgt. Die Richtungen treten um so häufiger auf, je dichter sie mit Atomen besetzt sind.

7. „Zuverlässigkeit des Röntgenverfahrens bei der Prüfung der Formänderungstheorien.“ Die Verformung von durchsichtigen Stoffen unter dem Polarisationsmikroskop wird in gewissen Fällen durch viel stärkere Veränderungen im optischen als im röntgenographischen Verhalten begleitet. Zur Aufklärung dieser Erscheinung, welche bei der Deutung der Kaltreckungsvorgänge von großer Bedeutung ist, wird die Zuverlässigkeit des Röntgenverfahrens hinsichtlich der Theorie und Anwendbarkeit auf Fragen der Metallkunde einer kritischen Prüfung unterzogen.

8. In einer Untersuchung über den „Widerstand gegen den Eindruck von Schneiden (Härte)“ wird eine Grundlegung des Härteproblems derart angestrebt, daß der Widerstand von Kupfer gegen den Eindruck von

Schneiden verschiedener Form verfolgt wird. Der Widerstand scheint nicht den durch den neuen Zweig der Elastizitätslehre (Plastizitätslehre) entwickelten Richtlinien zu gehorchen. Der verformte Bereich läßt sich durch Rekrystallisation sichtbar machen.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

Im Kalenderjahr 1925 sind die Arbeiten im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie ohne Richtungsänderung weitergeführt worden. Die wissenschaftlichen Studien auf dem Gebiete der Faserstoffe haben sich in erster Linie auf die Cellulose bezogen und hier an einigen Punkten zu vorläufigem Abschluß geführt. Über die Ergebnisse dieser jahrelang ausgedehnten Untersuchungen soll in einer Monographie ausführlich berichtet werden. Ebenso sind die technologischen Arbeiten des Instituts fortgeschritten und über die Dimensionen des Laboratoriums hinausgelangt. Die weitere Anwendung der Röntgenstrahlen auf die Strukturforschung komplizierter zusammengesetzter Krystalle ist an eine Vertiefung der Grundlagen unserer Kenntnisse über den Beugungsvorgang gebunden: Es konnte nachgewiesen werden, daß die klassische Elektrodynamik für alle Begleiterscheinungen der Krystallreflexion kompetent bleibt. Sowohl Polarisation als Dispersion als insbesondere die Intensität der reflektierten Strahlen fügen sich völlig dem von dieser Theorie geforderten Rahmen.

Die wirtschaftlichen Bedingtheiten der Zeit haben auch dem Institut schwere Hindernisse in den Weg gelegt, und nur die Beschränkung auf den ange deuteten Arbeitsumfang hat es möglich gemacht, das vorgesehene Programm wenigstens in einigen wichtigen Punkten zu erfüllen.

Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.

Für eine grundlegende wissenschaftliche Förderung der gerberischen Vorgänge bedürfen wir zuvörderst einer besseren Kenntnis der Eiweißstoffe der Haut und ihres Verhaltens gegen verschiedene Chemikalien, gegen Gerbstoffe und Farbstoffe. Das wichtigste Arbeitsgebiet des Institutes für Lederforschung berührt sich also mit einer Frage von allgemeiner biologischer Bedeutung, der Frage nach der Struktur und dem Bauprinzip der Eiweißstoffe, die von allen Seiten mit der größten Energie bearbeitet wird. Hier ist den Arbeiten des Institutes für Lederforschung ein gewisser Erfolg beschieden gewesen durch den erreichten künstlichen Aufbau hochmolekularer Aminosäureanhydride, die in vielen Beziehungen den natürlichen Eiweißstoffen und insbesondere dem Leim (Gelatine) gleichen. Da die künstlichen Produkte aber aus viel einheitlicherem Material aufgebaut sind als die natürlichen Eiweißstoffe, ermöglichen sie wichtige Rückschlüsse auf die Natur des hochmolekularen Zustandes der Proteine und die Vorgänge bei ihrem chemischen und fermentativen Abbau.

Die Kenntnis der Fermentwirkungen auf Proteine ist notwendig für einen besseren Einblick in die Vorgänge des Enthaarens und Beizens und für ihre Vervollkommnung. Eine allgemeine Hypothese über den Mechanismus der Fermentwirkung ist zum erstenmal in einer Arbeit „Über Glucal und Hydroglucal“ niedergelegt und experimentell gestützt worden.

Die Arbeiten über Umlagerungen von Peptiden haben neben ihrer theoretischen Bedeutung für die vorstehend erwähnten Fragen auch neue Gesichtspunkte

für die Bildung von Ammoniak bei Äschervorgängen und bei bakteriellen und fermentativen Umwandlungen der Eiweißbausteine ergeben.

Die Kenntnis der Aldehydgerbung ist durch einige Arbeiten über die Verbindungen der Aldehyde mit den Eiweißbausteinen weiter gefördert worden.

Einige neu aufgefundene Enthaarungsverfahren wurden im Berichtsjahre durch Aufnahme theoretischer Arbeiten über Einwirkung von Äschermitteln auf Haar und Wolle unterstützt, die weiterhin fortgesetzt werden. Gelegentlich der Arbeiten über analytische Bestimmung von Gerbstoffen wurde ein neues Verfahren zur Klärung von Gerbstofflösungen beschrieben.

Aus dem Institut gingen im Jahre 1925 bisher folgende wissenschaftliche Arbeiten hervor:

M. BERGMANN, Über neuere Proteinchemie. *Collegium* 1924, Nr. 656, S. 445; *Ledertechnische Rundschau* 17. Jg., S. 45. 1925. M. BERGMANN, Was wissen wir über die Chemie der Haut? *Der Gerber* Jg. 1925. M. BERGMANN, A. MIEKELEY, F. WEINMANN, E. KANN, Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. 4. Mitteilg. Hydrolytische Desaminierung von Aminosäuren. *Zeitschrift f. physiol. Chem.* 143, 108. 1925. M. BERGMANN, F. STATHER, Über die Veränderung von Keratin durch Alkalien. *Collegium* 1925, Nr. 659, S. 109. M. BERGMANN, H. ENSSLIN, Über die Verbindungen des Formaldehyds mit Glykokoll. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 145, 194. 1925. M. BERGMANN, H. ENSSLIN, L. ZERVAS, Über die Aldehydverbindungen der Aminosäuren. *Ber. d. dtsh. chem. Ges.* 58, 1034. 1925; *Collegium* 1925, Nr. 664, S. 404. M. BERGMANN, A. MIEKELEY, Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. 3. Mitteilg. Umlagerung bei Serinderivaten. Über neuartige Anhydride natürlicher Aminosäuren. *Collegium* 1925, Nr. 661, S. 225. M. BERGMANN, A. MIEKELEY, E. KANN, Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. 5. Verwandlung des Serins in Brenztraubensäure und in Alanin. *Zeitschrift f. physiol. Chem.* 146, 247. 1925. M. BERGMANN, E. IMMENDÖRFER, E. CORRENS, Über die Klärung von Gerbstofflösungen. *Collegium* 1925, Nr. 664, S. 413. M. BERGMANN, Über die Synthese hochmolekularer Anhydride von Zuckern und von Aminosäuren. *Naturwissenschaften* 13, 799. 1925. M. BERGMANN, Beiträge zur Chemie hochmolekularer Stoffe. *Ann. d. Chem.* 445, 1. 1925. M. BERGMANN, Über den hochmolekularen Zustand von Kohlenhydraten und Proteinen und seine Synthese. *Zeitschr. f. angew. Chem.* (im Druck). M. BERGMANN, A. MIEKELEY, F. WEINMANN, E. KANN, Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. 4. Mitteilg. Hydrolytische Ammoniakbildung aus Aminosäuren. *Collegium* 1925, Nr. 663, S. 362. M. BERGMANN, Über Pseudo-glucal und Dihydro-pseudoglucal. *Ann. d. Chem.* 443, 223. 1925. M. BERGMANN, A. MIEKELEY, F. STATHER, Über das Anhydrid eines Disaccharids aus 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol (II). *Ber. d. dtsh. chem. Ges.* 58, 82. 1925.

Die wissenschaftlichen Arbeiten der Jahre 1922 bis 1924 sind in dem kürzlich erschienenen 1. Band der gesammelten Abhandlungen des Institutes für Lederforschung zusammengefaßt.

Die Tätigkeit des Kaiser Wilhelm-Institutes für Lederforschung wäre im Berichtsjahr durch die größten finanziellen Schwierigkeiten bedroht gewesen, wenn sich nicht der Zentralverein der Deutschen Lederindustrie auf die Anregung seines Präsidenten Herrn Dr. Ing. e. h. LUDWIG LINDGENS jun. entschlossen hätte, die rein theoretischen Arbeiten des Institutes durch großzügige und uneigennützigste Unterstützung zu fördern. Dem Zentralverein der Deutschen Lederindustrie und seinen Leitern, aber auch dem Sächsischen Staat und der

Stadt Dresden gebührt an dieser Stelle der aufrichtigste Dank des Institutes für Lederforschung für ihr Interesse und ihre Förderung.

Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, Berlin.

Das Institut unterstützt aus seinen Fonds die physikalisch-wissenschaftliche Arbeit in allen Teilen des deutschen Sprachgebietes. Aus seinem Personal-etat verleiht es eine Reihe Stipendien an junge Forscher, um diesen rein wissenschaftliche Arbeiten zu ermöglichen. Es sind im Berichtsjahre solche Stipendien verliehen worden auf Antrag von BORN-Göttingen, EUCKEN-Breslau, FÜCHTBAUER-Rostock, MIE-Freiburg und SCHAEFFER-Marburg. Aus seinem Sachetat beschafft es physikalische Apparate, welche auf Antrag an einzelne Forscher ausgeliehen werden, aber stets Eigentum des Kaiser Wilhelm-Institutes bleiben.

Im Anhang geben wir ein Verzeichnis der Arbeiten, welche mit Unterstützung des Institutes im letzten Jahre zustande gekommen und veröffentlicht worden sind. Es sind dies zunächst eine Reihe von Arbeiten über die durchdringende Strahlung (KOHLEHÖRSTER, HOFFMANN), weiter eine Arbeit über die Wellentheorie des Lichtes (PICHU) und über die Schallvorgänge (FRIESE und WAETZMANN), während die anderen Themen alle mit der Quanten- und Atomtheorie in Beziehung stehen. Das gilt nicht nur von den experimentellen Untersuchungen, sondern auch von denen theoretischer Art, wie z. B. HECKMANNS Untersuchungen über die Theorie der Krystalle oder JORDANS Untersuchungen über die Wärmestrahlung.

Arbeiten, welche aus den Mitteln des Kaiser Wilhelm-Institutes für Physik unterstützt worden sind: 1. A. BECKER, Über die durch α -Strahlen erregte Elektronenemission (*Ann. d. Phys.* 75. 1924). 2. DEMBER, Über eine Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen (*Zeitschr. f. Phys.* 33. 1925). 3. J. FRIESE und G. WAETZMANN, Absolute Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen (*Zeitschr. f. Phys.* 34. 1925). 4. GAVIOLA, Benutzung des Kerreffektes zur Bestimmung der Phosphoreszenz-Dauer (erscheint in *Zeitschr. f. Phys.*). 5. W. GERLACH, Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld (*Ann. d. Phys.* IV, 76. 1925). 6. G. HECKMANN, Zur Gittertheorie des Flußspats (*Zeitschr. f. Phys.* 22. 1924). 7. G. HECKMANN, Zur Gittertheorie denormierbarer Ionen (*Zeitschr. f. Phys.* 31. 1925). 8. G. HECKMANN, Elektrizitätskonstanten und Gittertheorie (*Zeitschr. f. Phys.* 23. 1924). 9. G. HOFFMANN, Über die durchdringende Höhenstrahlung (Vortrag auf der Danziger Physiker-Tagung). 10. G. HOFFMANN, Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau (*Physikal. Zeitschr.* 1925). 11. F. HUND, Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. I und II (*Zeitschr. f. Phys.* 31 und 32. 1925). 12. F. HUND, Zur Deutung verwickelter Spektren (*Zeitschr. f. Phys.* 34. 1925). 13. M. BORN und P. JORDAN, Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge (*Zeitschr. f. Phys.* 33. 1925). 14. P. JORDAN, Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge, II (*Zeitschr. f. Phys.* 33. 1925). 15. P. JORDAN, Bemerkungen zur Theorie der Atomstruktur (*Zeitschr. f. Phys.* 33. 1925). 16. P. JORDAN, Über das thermische Gleichgewicht zwischen Quantenatomen und Hohlraumstrahlung (*Zeitschr. f. Phys.* 33. 1925). 17. P. JORDAN, Zur Theorie der Quantenstrahlung (*Zeitschr. f. Phys.* 30. 1924). 18. F. KIRCHNER, Glimmentladung bei schnell wechselndem Feld (*Ann. d. Phys.* IV, 77. 1925). 19. KOHLEHÖRSTER, Weitere Messung der durchdringenden Strahlung im

Jungfrau-Joch (Sitzungsber. d. Berliner Akademie 1925). 20. H. KORNFELD, Die Berechnung elektrostatischer Potentiale und der Energie von Dipol- und Quadrupolgittern (Zeitschr. f. Phys. 22. 1924). 21. ORTHMANN, Einfluß der Molekularstöße auf die Breiten von Spektrallinien (erscheint ebenfalls in der Zeitschr. f. Phys.). 22. PICHT, Über den Schwingungsvorgang eines beliebigen (astigmatischen) Strahlenbündels (Ann. d. Phys. 77, 1925). 23. SEITZ, Asymmetrie der Entladung von Röntgenelektronen (Physikal. Zeitschr. 26. 1925).

**Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung,
verbunden mit der Aerodynamischen Versuchsanstalt,
Göttingen.**

Der im Vorjahr begonnene Neubau der Abteilung für Strömungsforschung ist im Frühsommer so weit fertiggestellt worden, daß er bezogen werden konnte. Am 16. Juli fand in Anwesenheit des Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Exzellenz v. HARNACK, und von Vertretern der verschiedenen Behörden und der Universität Göttingen die feierliche Einweihung statt. An der Vollendung der technischen Einrichtungen wird weiter gearbeitet. Da von dieser Tätigkeit der größere Teil der Mitarbeiter der Abteilung für Strömungsforschung voll in Anspruch genommen ist, sind hier Forschungsarbeiten in größerem Umfang nicht entstanden. Mit den Versuchseinrichtungen, die einstweilen im Institut für angewandte Mechanik aufgestellt waren, sind jedoch das ganze Berichtsjahr über Versuchsarbeiten durchgeführt worden, und zwar handelt es sich einerseits um Untersuchungen über die Geschwindigkeitsverteilung der turbulenten Strömungen in Röhren und Kanälen, andererseits um kinematographische Aufnahmen der Wirbel, die sich bei der Bewegung eines Zylinders in Wasser mit und ohne Rotation ausbilden (als Beitrag zum Studium des Magnus-effektes). Weiter werden dort Vorstudien zu den Versuchen über Kavitation gemacht.

Die mathematische Abteilung hat theoretische Untersuchungen über die Geschwindigkeitsverteilung im natürlichen Wind und über die in freien Luftstrahlen durchgeführt, ferner Rechnungen über das Verhalten von Grenzschichten an rotierenden Körpern und an Körpern mit Absaugung der innersten Flüssigkeitsschicht.

Die Aerodynamische Versuchsanstalt ist in ständig steigendem Maße beschäftigt gewesen. Neben den laufenden Arbeiten für die Industrie konnten auch wieder größere allgemeine Versuchsprogramme in Angriff genommen bzw. weitergeführt werden. Unter den Arbeiten für die Industrie sind außer den Untersuchungen an Flugzeugmodellen, insbesondere Aufgaben aus dem Gebiete des Eisenbahnwesens bearbeitet worden, darunter eine Untersuchung über die Verbesserungsmöglichkeit der Windverhältnisse an einem Verschiebebahnhof und eine über die Fahrzeuge einer geplanten elektrischen Schnellbahn. Von den eigenen Arbeiten wurden hauptsächlich die bereits im letzten Berichtsjahre begonnenen Versuche über den gegenseitigen Einfluß von Propeller und Flugzeug weiter fortgesetzt. Außerdem wurden Versuche in Angriff genommen, welche dem Ausbau und der Vervollkommnung von aerodynamischen Meßinstrumenten dienen sollen.

Das Personal des Institutes ist im Laufe des Berichtsjahres von 33 auf 41 Köpfe gestiegen.

Auf Anregung der Interessenten gibt das Institut autographierte „Vorläufige Mitteilungen“ heraus. Von diesen sind die ersten beiden Hefte bereits im vorigen Jahre, das dritte in diesem Jahre erschienen. Sie ent-

halten folgende Arbeiten: Heft 1, ACKERET, Versuche mit Ausschnitten an Tragflügeln. Heft 2, NAGEL, Flügel mit seitlichen Scheiben, ACKERET, Versuche an Profilen mit abgeschnittener Hinterkante. Heft 3, SEIFERTH, Untersuchung eines Flugzeugmodelles mit Propeller; SEIFERTH, Untersuchung eines Tragflügels mit verschiedenen Rumpfen.

Die abschließenden Veröffentlichungen erfolgen in den „Ergebnissen der Aerodynamischen Versuchsanstalt“, von denen das 3. Heft in Vorbereitung ist.

An sonstigen Veröffentlichungen gingen aus dem Institut hauptsächlich folgende hervor: PRANDTL, Magnuseffekt und Windkraftschiff (Naturwissenschaften 13, 93. 1925). PRANDTL, Untersuchungen zur ausgebildeten Turbulenz (Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 5, 136. 1925). PRANDTL und TOLLMEN, Die Windverteilung über dem Erdboden, errechnet aus den Gesetzen der Rohrströmung (Zeitschr. f. Geophysik 1, 47. 1924). BETZ, Der Magnuseffekt, die Grundlage des Flettner-Rotors (Zeitschr. d. Ver. Dtsch. Ing. 69, 9. 1925). BETZ, Ein Verfahren zur direkten Ermittlung des Profilwiderstandes (Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftschiffahrt 16, 42. 1925). ACKERET, Motoren zum Antrieb von kleinen Modell-Luftschauben (Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftschiffahrt 15, 101. 1924). ACKERET, Bemerkungen zu zwei neueren Schriften von G. LILIENTHAL (Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftschiffahrt 15, 242. 1924). ACKERET, Luftkräfte auf Flügel, die mit größerer als Schallgeschwindigkeit bewegt werden (Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftschiffahrt 16, 72. 1925). ACKERET, Neuere Untersuchungen der Aerodynamischen Versuchsanstalt, Göttingen (Beihefte zur Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftschiffahrt 12, 57. 1925; 16, 44. 1925). ACKERET, Das Rotorschiff und seine physikalischen Grundlagen (2. Aufl. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1925). SEIFERTH, Der Magnuseffekt (Japanisch-Deutsche Zeitschrift 3, 53. 1925). TIETJENS, Beiträge zur Entstehung der Turbulenz (Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 5, 200. 1925).

Hydrobiologische Anstalt der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Plön (Holstein).

A. Kurzer Tätigkeitsbericht der Hydrobiologischen Anstalt.

Abgeschlossen wurde eine umfangreiche Arbeit über die Bodenfauna der norddeutschen Seen, mit der Herr cand. LUNDBECK summa cum laude promovierte. Mit dem gleichen Prädikat promovierte Herr cand. WASMUND mit einer Arbeit „Biocoenose und Thanatocoenose. Soziologische Untersuchungen über Lebensgemeinschaften und Totengesellschaften.“ Abgeschlossen wurden ferner die Untersuchungen über die Salzwässer von Oldesloe. Fortgesetzt wurden die Arbeiten über die Waldseen Holsteins, über die Wasserstoffionenkonzentration der Seewässer, die Quellen und die Chironomidenmetamorphose. Neu begonnen wurden Studien über die Kiemenhöhle des Flußkrebse als Lebensraum. Im Laufe des Jahres arbeiteten 14 Herren an der Anstalt, teils zur allgemeinen Orientierung, teils über spezielle Fragen. Vom Leiter der Anstalt und dem Assistenten wurden 7 Vorträge über limnologische Thematika in verschiedenen Städten Deutschlands gehalten. Ebenso hielt Dr. LENZ im Winter eine 10 wöchige Arbeitsgemeinschaft über „Biologische Probleme“ in den Räumen der Anstalt ab.

B. Die 3. Mitgliederversammlung der Internationalen Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie in Rußland.

Im August 1922 fand auf Anregung des Leiters der

Plöner Anstalt und Dr. E. NAUMANN (Lund) in Kiel und Plön die Gründung der Internationalen Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie statt; die Mitgliederzahl betrug damals 200; am Schluß des russischen Kongresses war sie auf etwa 600 gestiegen; es sind in ihr jetzt 32 Staaten vertreten. Da die Plöner Hydrobiologische Anstalt in den letzten Jahren einen großen Teil ihrer Arbeitskraft der Organisation und dem Ausbau dieser, für die Fortentwicklung unserer Wissenschaft bedeutungsvollen Vereinigung gewidmet hat — der Leiter der Anstalt ist 1. Vorsitzender, der Assistent Geschäftsführer der Vereinigung — und da der russische Kongreß, der 1. internationale wissenschaftliche Kongreß im neuen Rußland, in jeder Beziehung einen großen Erfolg darstellt, so sei die Tagung auch hier im Jahresbericht der Hydrobiologischen Anstalt erwähnt. 42 Nichttrussen nahmen an dem Kongreß teil; davon waren 32 Deutsche; im übrigen waren außer Rußland, Schweden, Danzig, Japan, Italien, die Schweiz und die Tschechoslowakei vertreten. Es wurden außer 2 Hauptreferaten, 31 wissenschaftliche Vorträge gehalten.

C. Veröffentlichungen: A. THIENEMANN, Mysis relicta. 5. Mitt. der Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Sauerstoffgehalt des Wassers und der Zusammensetzung der Fauna in norddeutschen Seen (Zeitschr. f. Morphol. u. Ökol. d. Tiere 3, 389—440). Grundsätze für die faunistische Erforschung der Heimat (Norderlb. 4, 210—224). Der See als Lebensinheit (Naturwissenschaften 13, 589—600). Kalktuffe auf Jasmund, Rügen (Der Naturforscher S. 175—176). Die Zucht der Dipteren und Wasserhymenopteren (ABDERHALDENS Handbuch der biol. Arbeitsmethoden IX, 2. S. 311—318). Die Süßwasserfische Deutschlands, eine tiergeographische Skizze (Handb. d. Binnenfisch. Mitteleuropas III, S. 1—32). Schwefelbakterien und Copepoden (Biol. Zentralbl. 45, 508—512). Die Bäche und Quellen Jasmunds und ihre Tierwelt (Griebenbücher für Natur und Kunst. Rügen S. 75—83). Drei entomologische Kleinigkeiten (Zeitschr. f. wiss. Insektenbiol. 19, 191—192). Ergänzende Bemerkungen zu ALBRECHTS Arbeit über die Chironomidenlarven des Lunzer Mittersees (Verhandl. d. intern. Ver. Limnol., Innsbruck, S. 210—215). — A. THIENEMANN u. a., Das Salzwasser von Oldesloe I (Mitt. d. geogr. Ges. u. Nat.-Mus., Lübeck. 2. Reihe. 30, 1—195). Die limnologische Literatur des Jahres 1923 (Arch. f. Hydrobiol. Lit. Suppl. I). — A. THIENEMANN und G. WERESTSCHAGIN, Vorarbeiten zur Gliederung des Verzeichnisses der limnologischen Literatur (Verhandl. d. intern. Ver. Limnol. Innsbruck, S. 449—463). — FR. LENZ, Eine Konvergenzerscheinung beim Gehäusebau der Chironomiden- und der Trichopterenlarven (Zool. Anz. 60, H. 3/4, S. 105—111). Der Tiefenschlamm des Binnensees und seine Bewohner. Vortrag, gehalten zu Hirschberg, Böhmen (Monatsschr. f. naturwissenschaftl. Fortbildung 20, H. 1—3, S. 14—18). Die Chironomiden der Wolga. I. Teil, Allgemeine Übersicht über die quantitative und qualitative Verteilung der Chironomidenlarven in der Wolga (Arb. d. biol. Wolgastation 7, Nr. 3, S. 97—122). Quellschlamm im Großen Plöner See (Verhandl. d. internat. Ver. Limnol. Innsbruck, S. 361—376). Chironomiden und Seetypenlehre (Naturwissenschaften 13, H. 1, S. 5—10). Didyma miriforceps Kieff. Eine neue Chironomide aus der Tiefe von Binnenseen (Zeitschrift f. wiss. Insektenbiol. 3, Nr. 10, S. 85—94). — G. ALSTERBERG, Die Nahrungszirkulation einiger Binnenseetypen (Arch. f. Hydrobiol. 15, 291—338). — W. KLIE, Muschelkrebse als Baumhöhlenbewohner (Arch. f. Hydrobiol. 15, 509—511). — W. SCHNEIDER, Freilebende Süßwassernematoden aus ostholsteinischen

Seen. Nebst Bemerkungen über die Nematodenfauna des Madü- und Schaalsees (Arch. f. Hydrobiol. 15, 536 bis 584). — O. SCHUSTER, Postglaziale Quellkalk Schleswig-Holsteins und ihre Molluskenfauna in Beziehung zu den Veränderungen des Klimas und der Gewässer (Arch. f. Hydrobiol. 16, 1—73). — H. UTERMÖHL, Limnologische Phytoplanktonstudien. Die Besiedlung ostholsteinischer Seen mit Schwebepflanzen (Arch. f. Hydrobiol. Suppl. Bd. V, S. 1—511). Crustaceen und Schwefelbakterien in Symbiose (Mikrokosmos 18, 211—213). — K. VIETS, Die Hydracarina der norddeutschen, bes. der holsteinischen Seen. Versuch einer Ökologie der Seehydracarina (Arch. f. Hydrobiol., Suppl.-Bd. IV, S. 71—180). Zwei Thyasarten von Rügen (Arch. f. Hydrobiol. 15, 412—415). Die Hydracarina der Seen (Verhandl. d. intern. Ver. Limnol. Innsbruck, S. 316—322).

Es erschien vom Arch. f. Hydrobiol. 15, H. 3, 4; 16, H. 1. Suppl.-Bd. III, H. 4, IV, H. 1, 2, V, H. 1, 2, 3; ferner Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie auf der zweiten Mitgliederversammlung zu Innsbruck, vom 22. bis 26. August 1923 (534 S., VIII Taf.). Die Referate über Neuerscheinungen auf limnologischem Gebiete wurden fortgesetzt.

Biologische Station in Lunz.

(KUPELWIESERSCHE STIFTUNG.)

Der Besuch durch in- und ausländische Gelehrte, den die Anstalt in diesem Jahre aufzuweisen hatte, ist gegenüber jenem des Vorjahres wesentlich gewachsen. Es waren im ganzen 48 Biologen verschiedener Richtungen durch zusammen 146 Wochen an der Station tätig gegenüber 36 Personen mit 132 Wochen im Vorjahre. Davon kamen aus Österreich 28, Deutschland 12, Tschechoslowakei 4, Polen 1, Schweden 2, Rußland 1.

Die im Zusammenhang mit den pflanzengeographischen Aufnahmen im Arbeitsgebiete der Anstalt begonnenen pollenanalytischen Untersuchungen der Moore und der Sedimente der Seen werden durch Dr. GAMS und Dr. WASMUD (Wasserburg) fortgesetzt und insbesondere durch Bohrungen in den Uferablagerungen des Untersees wertvolle Aufschlüsse über die Mächtigkeit und den Charakter der Sedimentation einerseits sowie über die Entwicklung der postglazialen Waldvegetation andererseits gewonnen. Prof. BREHM (Eger) konnte seine schon durch mehrere Jahre fortgeführten Beobachtungen über die zonare Verteilung der Uferfauna ergänzen und durch Zuchtversuche weitere Metamorphosen von Chironomiden feststellen. Dr. GEITLER (Wien) setzte seine Studien über die Ökologie der Bachmikroflora fort, und die niedere Pflanzenwelt der Moore beim Obersee wurde durch Dr. STEINECKE (Königsberg) und durch Dr. DONAT (Berlin) bearbeitet. Die laufenden Beobachtungen über die Temperaturverhältnisse, den Gasgehalt und die Wasserstoffionenkonzentration der Seen wurden fortgeführt.

Zu diesen in den Rahmen eines schon vor Jahren aufgestellten Arbeitsprogrammes der Anstalt fallenden Beobachtungen kamen noch Einzeluntersuchungen aus verschiedenen Gebieten, von denen genannt seien: Untersuchungen des Fangapparates der Ostracoden (Prof. STORCH, Wien), Studien an Fischparasiten (Prof. PLEHN und Prof. SCHEURING, München), Physiologie. Beobachtungen an Fontinalis (Prof. FUCHSIG, Wien), statistische Untersuchungen über Cyclops-Rassen (Dr. RZOSKA, Posen), Studien über die Ombrophilie der Laubblätter (Hofrat Prof. MOLISCH, Wien), Versuche

über Rheotropismus an Planarien (Prof. KÖHLER, München), Untersuchungen über Bewegungsformen von Protisten (Dr. METZNER, Berlin) und schließlich Experimente und Beobachtungen über die Assimilation der Wasserpflanzen durch den Leiter der Anstalt.

Einen schweren, unersetzlichen Verlust hat die Station durch den Tod ihres Begründers, des Herrn Dr. CARL KUPELWIESER, erlitten. Zu einer Zeit, wo die Hydrobiologie eben begonnen hatte, sich ihren Platz als selbständige Wissenschaft zu erobern, hat Dr. KUPELWIESER mit weitschauendem Blick und großzügiger Initiative vor nunmehr 20 Jahren ihr die erste Forschungsstätte in den Alpen geschaffen, diese in der Folgezeit mit warmem Interesse und seltenem Verständnis für die Aufgaben der Wissenschaft gefördert, unter den schwierigen Verhältnissen der Kriegs- und Nachkriegsjahre weiter erhalten und schließlich durch Errichtung einer Stiftung dauernd gesichert. Die verehrungswürdige Gestalt dieses seltenen Mannes wird allen jenen, die in Lunz gearbeitet haben, in unauslöschlicher Erinnerung bleiben.

Veröffentlichungen: GEITLER, L., 1. Über neue oder wenig bekannte, interessante Cyanophyceen aus der Gruppe der Chamaesiphoneae. Arch. f. Protistenkunde 51, 1925. 2. Über einige wenig bekannte Süßwasserorganismen mit roten und blaugrünen Chromatophoren. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis pflanzlicher Chromatophoren. Rev. Algologique 4. 1924. — WETTSTEIN, O., Eine neue Mausart aus Niederösterreich. Akad. Anz. d. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Kl. 4. 1925. — FUCHSIG, H., Anatom. u. physiol. Untersuchungen an Fontinalis antipyretica. Österr. Bot. Zeitschr. (im Druck). — STORCH, O. und PRISTERER, O., Der Fangapparat von Diaptomus. Zeitschr. f. wiss. Biol., Abt. C: Zeitschr. f. vergl. Physiol. 3. 1925. — RUTTNER, F., Über die Assimilationsgröße einiger Wasserpflanzen in verschiedenen Tiefen des Lunzer Untersees. Internat. Rev. d. ges. Hydrobiol. u. Hydrogr. (im Druck).

Deutsches Entomologisches Museum der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Trotz trüber pekuniärer Verhältnisse ist es möglich gewesen, die beiden Publikationsserien des Institutes weiter zu führen und den Schriftenaustausch mit insgesamt 480 wissenschaftlichen Zeitschriften (darunter 380 ausländische) aufrechtzuerhalten. Am schwierigsten war die Erledigung des Auskunftswezens, da die Zahl der Ausgänge im Journalbuch im Berichtsjahr auf 5840 angewachsen ist und es sich dabei zum Teil um sehr umfangreiche Fragen gehandelt hat. Längst ist es ja dahin gekommen, daß sich ein großer Teil, nicht nur der inländischen, sondern auch der ausländischen Entomologen, in schwierigen Fragen (mag es sich um deutsche oder außerdeutsche Verhältnisse handeln) an das Deutsche Entomologische Museum wendet, einfach aus dem Grunde, weil die sonstigen auf der Welt existierenden entomologischen Zentren in diesem Punkte oft versagen. Der Unterzeichnete legt umgekehrt gerade auf diesen Ausbau des internationalen Handinhandarbeitens den größten Wert, da er in ihm die einzige Rettung für die Zukunft der deutschen Entomologie sieht: die wenigen beamteten deutschen Entomologen (es sind nur etwa 7) stehen ja der Masse der Insektenarten vollkommen hilflos gegenüber, und der Konnex zwischen den experimentellen, systematischen und angewandten Entomologen ist durchaus ungenügend organisiert: es fehlt an einem unpersönlichen Zusammenschluß für alle allgemeinen Fragen. Am dürftigsten

steht es mit dem Nachwuchs der Systematiker, da die früher in die Lücke springenden Privatentomologen („Liebhaber“) auf diesem Gebiete von Jahr zu Jahr mehr versagen, weil ihnen die Materie zu umfangreich wird. Deshalb hat das D. E. Museum den Versuch gemacht, die Frage der generellen Sanierung der Entomologie anzuschneiden. Von vornherein war dabei klar, daß es unmöglich sei, eine derartige Sanierung vorzunehmen, wenn dieselbe einseitig Deutschland beträfe; denn die deutschen Entomologen würden niemals imstande sein, sei es auch bei noch so großer, wohlwollendster Unterstützung von Behörden usw., das geradezu uferlose Gebiet der Entomologie allein zu beherrschen: Ein gemeinschaftliches Vorgehen in der ganzen Welt auf allen Gebieten der Entomologie kann hier allein helfen. Es kam also darauf an, zunächst ein internationales Entomologen-Forum zusammenzurufen und dasselbe dann für diese Fragen zu interessieren. Zu ersterem bot sich eine Handhabe, da der Unterzeichnete vom Frieden her Sitz und Stimme in dem sechsköpfigen Exekutivkomitee der internationalen Kongresse hatte; ihm stand auf der anderen Seite gegenüber, daß alle übrigen Mitglieder dieses Komitees Entente-Mitglieder waren. Trotzdem hat sich dieses Ziel im Juli unter Beteiligung von 20 verschiedenen Ländern in glänzender Form in Zürich verwirklichen lassen. Betreffs der Schwierigkeiten seiner Einberufung sei nur erwähnt, daß das Deutsche Entomologische Museum einen wesentlichen Teil der Unkosten der Einberufung hat tragen müssen, da dem Komitee keine Mittel zur Verfügung standen und schließlich nur 2 Mitglieder aktive Arbeit taten; der Unterzeichnete hat aber geglaubt, dieses Opfer im Interesse der Sache bringen zu müssen. Der Erfolg des Kongresses hat diese Mühen und Kosten reichlich gelohnt: er war der erste internationale Kongreß seit dem Kriege auf zoologischem Gebiet, $\frac{3}{5}$ der Umgangssprache der Tagung war deutsch, und die Kongreßverhandlungen werden in Deutschland gedruckt werden! Die Engländer haben sich als gute Kameraden bewährt, trotz des offiziellen Protestes der Belgier gegen die Gültigkeit des Kongresses und trotz der passiven Resistenz der Franzosen. Auf Grund der vom Unterzeichneten dem Kongreß vorgelegten Reformvorschlüge für die deutsche Entomologie ist sofort ein internationales Komitee gebildet worden, welches daraus die für die internationale Entomologie passenden Folgerungen gezogen hat, die dann in Form von 2 Resolutionen mit folgendem Wortlaut angenommen worden sind:

I. Resolution:

A. In bezug auf Hochschulen:

1. daß dem Unterricht in systematischer Entomologie an den Hochschulen durch Schaffung von Lehrstühlen für diesen besonderen Zweck Genüge getragen wird und

2. daß wertvolle systematische Arbeit einen Kandidaten zur Erlangung eines wissenschaftlichen Grades befähigen soll.

B. In bezug auf Museen:

3. daß in nächster Zukunft Schritte getan werden, die Zahl der entomologischen, wissenschaftlichen Arbeits- und technischen Hilfskräfte in Museen zu vermehren, und zwar im Verhältnis zur Größe jedes einzelnen systematischen Arbeitsfeldes.

4. Daß bei der Ernennung von Verwaltungsbeamten von Museen und ähnlichen Instituten unter anderem auf die Erfahrung in Systematik Rücksicht genommen wird.

C. In bezug auf bibliographische Institute:

5. daß jedes Land ein zentrales Bibliographisches Institut für Entomologie (Bibliothek) haben muß.

II. *Resolution*: Dieser Kongreß betrachtet es als notwendig, daß die grundlegenden Probleme der angewandten Entomologie studiert werden, und wünscht, die Behörden und Anstalten, welche sich mit angewandt-entomologischen Untersuchungen befassen, darauf hinzuweisen, daß sowohl die Systematik wie die Grundlagen der Physiologie, Ökologie und Pathologie der Insekten betrieben werden müssen, da nur auf diese Weise die Schädlingsbekämpfung auf eine gesunde Basis gestellt werden kann.

Wenn auch noch ein weiter Weg ist zwischen Resolutionen von internationalen Kongressen und Durchführen der Beschlüsse für die einzelnen Länder, so ist es doch immerhin als ein erster Schritt zu begrüßen, daß wenigstens nunmehr *Richtlinien* gegeben sind. Daß der Ausführung verwaltungstechnische und pekuniäre Schwierigkeiten entgegenstehen, ist selbstverständlich; aber wo ein Wille ist, da war bisher auch stets ein Erfolg!

Für das Deutsche Entomologische Museum ergibt sich infolge all dieser Geschehnisse eine wesentliche Umstellung seiner Ziele. Es soll der Versuch gemacht werden, es zu einem Zentralinstitut für entomologische Bibliographie umzugestalten, wobei der Hauptwert in Zukunft auf der Bibliothek ruhen soll. Die systematischen Insekten Sammlungen sollen mehr als bisher in den Hintergrund treten und mehr den Zweck haben, den Bibliographen die Möglichkeit zu geben, das Verständnis für die Auswertung der Schätze der Bibliothek zu gewinnen; denn nur ein Entomologe, der mindestens von Zeit zu Zeit selbständig in systematischen Fragen arbeitet, ist imstande, sich durch die Irrgänge der entomologischen Bibliographie hindurchzuwinden und eine Orientierung über die Publikationsfluten zu gewinnen. Der systematische Teil der Sammlung des Institutes soll im allgemeinen mehr den Wert einer Typensammlung bekommen, um eine generelle Übersicht zu geben, und nur in einzelnen Gruppen die Möglichkeit für obige Zwecke zu bieten. Im Gegensatz dazu soll in Zukunft mehr Nachdruck auf die biologische Sammlung gelegt werden. Es handelt sich bei diesem Plan *nicht nur* darum, eine *Ausleihbibliothek* zu schaffen, sondern gleichzeitig eine *Auskunftsstelle für alle entomo-bibliographischen Fragen*; dazu würde vor allem die Herausgabe von Registrierwerken aller Art gehören, welche die Übersicht über die Bibliographie erleichtern.

Von wissenschaftlichen Publikationen sind im Berichtsjahre aus dem Institut hervorgegangen: TH. BECKER: H. SAUTERS Formosa-Ausbeute: Asilinae III (Entomologische Mitt. 1925. 3 Teile). W. HORN: On new and old Oriental Cicindelidae (Memoirs of the Department of Agriculture in India, vol. VIII, Nr. 9). Faune Entomologique de l'Indochine Française, Cicindelidae (Opuscules de l'Institut Scientifique de l'Indochine, Nr. 8). Über Konvergenz-Erscheinungen bei dem Genus *Tricondyla* (Entomologische Mitt. 1925). KLEINE, SPAETH, MOSER, THÉRY, WOLFRUM und HELLER: Wissenschaftliche Ergebnisse der Bearbeitung

der Coleopteren-Sammlung von FRANKLIN MÜLLER (Entomologische Mitt. 1925. 6 Teile). NAVAS: Neuropteren, Megalopteren, Plecopteren und Trichopteren (Entomologische Mitt. 1925). MENOZZI: Qualche Formica nuova od interessante del Dtsch. Ent. Inst. di Dahlem (Form.), (Entomologische Mitt. 1925). SCHWARZER: H. SAUTERS Formosa-Ausbeute (Cerambycidae, Col.), (Entomologische Blätter, Stettin 1925. 3 Teile).

Die *Vogelwarte Rossitten* ist gerade auf der in der nordöstlichsten Ecke unseres Vaterlandes gelegenen Kurischen Nehrung eingerichtet worden, weil diese schmale Landzunge wohl die besuchteste Vogelzugstraße Deutschlands darstellt. Die Gelände- und Gewässerformationen bringen es mit sich, daß sich hier die aus dem weiten nordwestlichen Rußland herbeiströmenden Vogelscharen sammelnd anrängen, da sie, wie es scheint, auf dem Zuge zur Orientierung Land unter sich sehen wollen. So gehört die Erforschung des Vogelzuges zu den Hauptaufgaben der Station. Diese Forschung gliedert sich in 2 Teile. *Erstens*: die lokale Beobachtung. Sie wird vorzugsweise in der 7 km südlich von dem Dorfe Rossitten gelegenen Beobachtungshütte Ulmenhorst vorgenommen, wo Untersuchungen über die Höhe und Schnelligkeit des Vogelzuges u. dgl. angestellt werden. *Zweitens* die Erforschung des Zugverlaufes. Dazu dient das Vogelberingungsexperiment, mit dem die Vogelwarte im Jahre 1903 begann. Die durch das Experiment gewonnenen Resultate werden in Zugkarten eingezeichnet, die im Sammlungsraume der Vogelwarte aushängen. Der Zug der west- und süddeutschen Störche konnte in jüngster Zeit bis Südspanien weiter geführt werden durch einen Storch aus Kassel, der von Sevilla zurück gemeldet wurde. Die Zugstraße der nord- und ostdeutschen Störche ist bereits bis zur Südspitze Afrikas festgelegt. Die Verbindung zwischen Gibraltar und der östlichen Nilzugstraße steht noch aus und wird durch zahlreiche Beringungen von süd- und westdeutschen Störchen ermittelt werden. Als ein Beweis für die Zugrichtung kann ein in letzter Zeit auf der Station eingelieferter Negerpfeil dienen, der im Rücken eines in Südspanien erbeuteten Storches steckte, und den die afrikanische Abteilung des staatlichen Museums für Völkerkunde in Berlin als einen aus dem Sudan oder Ostafrika stammenden Pfeil erkannte.

Ein bemerkenswerter Fall, der auf die wechselvollen Raubvogelzüge besonderes Licht wirft, muß hier noch erwähnt werden. Ein *Mäusebussard* (*Buteo buteo*), der im Juni 1908 als junger Horstvogel in Mecklenburg seinen Ring erhielt, wurde im November 1923, also nach 15½ Jahren, in der abessinischen Provinz Tigré erbeutet. Im letzten Jahre wurden auf der Vogelwarte selbst 469 Vögel beringt. Nach auswärts wurden 12 151 Ringe auf Verlangen abgegeben.

In den letzten 2 Jahren ist mit Hilfe von Berliner Firmen ein Film zusammengestellt worden, der den Vogelzug auf der Kurischen Nehrung und das Beringen von Vögeln zur Darstellung bringt.

Die jährlich nach Tausenden zählenden Besucher der Station zeigen, ein wie reges Interesse für diese in ganz Deutschland einzigartig dastehende Forschungsstätte besteht.

Zeitschrift für wissenschaftliche Biologie

Abteilung A:

Zeitschrift für Morphologie und Ökologie der Tiere

Redigiert von
P. Buchner und **P. Schulze**
Greifswald Rostock

Abteilung B:

Zeitschrift für Zellforschung und mikroskopische Anatomie

Fortsetzung des Schultze-Waldeyer-Hertwigschen Archiv für mikroskopische
Anatomie und der Zeitschrift für Zellen- und Gewebelehre

Redigiert von
R. Goldschmidt und **W. v. Möllendorff**
Berlin Kiel

Abteilung C:

Zeitschrift für vergleichende Physiologie

Redigiert von
K. v. Frisch und **A. Kühn**
München Göttingen

Abteilung D:

Wilhelm Roux' Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen

Organ für die gesamte kausale Morphologie

Redigiert von
H. Spemann **W. Vogt** **B. Romeis**
Freiburg i. Br. München München

Abteilung E:

„Planta“ Archiv für wissenschaftliche Botanik

Unter Mitwirkung von
W. Benecke-München, **A. Ernst**-Zürich, **H. v. Guttenberg**-Rostock, **K. Linsbauer**-Graz
E. Pringsheim-Prag, **G. Tischler**-Kiel, **F. v. Wettstein**-Göttingen

Herausgegeben von
Wilhelm Ruhland und **Hans Winkler**
Leipzig Hamburg

Jede Abteilung der Zeitschrift erscheint in zwangslosen, einzeln berechneten Heften.
Abnehmer von drei gleichzeitig bezogenen Abteilungen erhalten die Zeitschrift zu einem
gegenüber dem jeweils festgesetzten Verkaufspreis um 10 % ermäßigten Vorzugspreis.

Carl Correns

Gesammelte Abhandlungen zur Vererbungswissenschaft aus
periodischen Schriften 1899—1924

Herausgegeben von der
Deutschen Gesellschaft für Vererbungswissenschaften
Zum 60. Geburtstag von Geheimrat Prof. Dr. phil. et med. C. E. Correns

1310 Seiten mit 128 Textfiguren, 4 Tafeln
und einem Bildnis nach einer Radierung von Hans Meid. 1924. 96 R.M.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

Philosophische Forschungen. Herausgegeben von Karl Jaspers, Heidelberg.

1. Heft: **Der moderne Dandy.** Ein Kulturproblem des 19. Jahrhunderts. Von Otto Mann. 134 Seiten. 1925. 6 R.M.
 2. Heft: **Krisen katholischer Frömmigkeit und Konversionen zum Protestantismus.** Von Lic. Dr. W. Heinsius. 150 Seiten. 1925. 6.60 R.M.

Psychologie der Weltanschauungen. Von Karl Jaspers, o. ö. Professor der Philosophie an der Universität Heidelberg. Dritte, gegenüber der zweiten, unveränderte Auflage. 500 Seiten. 1925. 15 R.M., gebunden 16.50 R.M.

Allgemeine Psychopathologie für Studierende, Ärzte und Psychologen. Von Dr. med. Karl Jaspers, o. ö. Professor der Philosophie an der Universität Heidelberg. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. 474 Seiten. 1923. Gebunden 14 R.M.

Die Idee der Universität. Von Dr. med. Karl Jaspers, o. ö. Professor der Philosophie an der Universität Heidelberg. 88 Seiten. 1923. 2 R.M.

Allgemeine Erkenntnislehre. Von Dr. Moritz Schlick, o. ö. Professor der Philosophie, Vorsteher des Philosophischen Instituts der Universität Wien. Zweite Auflage. („Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher“, herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften“, Erster Band.) 384 Seiten. 1923. 18 R.M., gebunden 19.20 R.M.

Felix Klein Gesammelte mathematische Abhandlungen.
 In 3 Bänden.

- Band I: **Liniengeometrie. Grundlegung der Geometrie. Zum Erlanger Programm.** Herausgegeben von R. Fricke und A. Ostrowski. (Von F. Klein mit ergänzenden Zusätzen versehen.) 624 Seiten mit einem Bildnis. 1921. Neudruck 1925. 30 R.M.
 Band II: **Anschauliche Geometrie, Substitutionsgruppen und Gleichungstheorie. Zur mathematischen Physik.** Herausgegeben von R. Fricke und H. Vermeil. (Von F. Klein mit ergänzenden Zusätzen versehen.) 720 Seiten mit 185 Textfiguren. 1922. Neudruck 1925. 33 R.M.
 Band III. **Elliptische Funktionen, insbesondere Modulfunktionen, hyperelliptische und Abelsche Funktionen, Riemannsche Funktionentheorie und automorphe Funktionen.** Anhang: Verschiedene Verzeichnisse. Herausgegeben von R. Fricke, H. Vermeil und E. Bessel-Hagen. (Von F. Klein mit ergänzenden Zusätzen versehen.) 783 Seiten und 36 Anhangseiten mit 138 Textfiguren. 1923. 30 R.M.

Die mathematische Methode. Logisch erkenntnistheoretische Untersuchungen im Gebiete der Mathematik, Mechanik und Physik. Von O. Hölder, o. Prof. an der Universität Leipzig. 573 Seiten mit 235 Abbild. 1924. 26.40 R.M.

Immanuel Kant und seine Bedeutung für die Naturforschung der Gegenwart. Von Johannes von Kries, Professor der Physiologie zu Freiburg i. Br. 131 Seiten. 1924. 3.90 R.M.

Hermann von Helmholtz=Schriften zur Erkenntnistheorie. Herausgegeben und erläutert von Paul Hertz in Göttingen und Moritz Schlick in Rostock. Dem Andenken an Hermann v. Helmholtz zur Hundertjahrfeier seines Geburtstages. 186 Seiten. 1921. 8.50 R.M.

Hierzu eine Beilage der Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Berlin W 9